

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月25日 (25.09.2003)

PCT

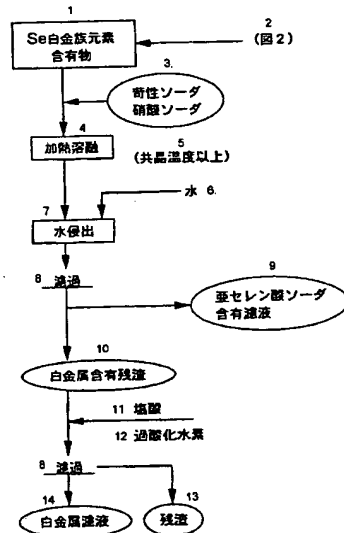
(10) 国際公開番号  
WO 03/078670 A1

- (51) 国際特許分類: C22B 11/04, 3/00, 1/02, 7/00, 61/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8117 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03108
- (22) 国際出願日: 2003年3月14日 (14.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 智 (OKADA, Satoshi) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究センター内 Saitama (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 宇野 貴博 (UNO, Takahiro) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究センター内 Saitama (JP). 佐藤 一祐 (SATO, Kazusuke) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究センター内 Saitama (JP). 石渡 正治 (ISHIWATA, Shoji) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究センター内 Saitama (JP).
- 特願2002-072848 2002年3月15日 (15.03.2002) JP  
特願2002-196802 2002年7月5日 (05.07.2002) JP  
特願2002-347546 2002年11月29日 (29.11.2002) JP  
特願2003-006391 2003年1月14日 (14.01.2003) JP  
特願2003-006392 2003年1月14日 (14.01.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING PLATINUM GROUP ELEMENT

(54) 発明の名称: 白金族元素の分離方法



(57) Abstract: A method for separating a platinum group element, which comprises a step (A) subjecting a material containing a platinum group element and selenium and/or tellurium to a treatment with an alkali, a step (B) of leaching selenium and/or tellurium, and a step (C) of separating a leaching residue containing a platinum group element from a solution containing the leached selenium and/or tellurium. The method allows the separation of selenium, tellurium and a platinum group element from a material containing a platinum group element and selenium and/or tellurium with good efficiency.

(57) 要約: 本発明の目的の1つは、セレンテルル白金族元素含有物について、効率よくセレン、テルル、白金族元素を分離することができる分離方法を提供することにある。この目的を達成するために、セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程(A)と、セレンテルルを浸出させる工程(B)と、白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程(C)とを具備する白金族元素の分離方法を提供する。

- 1...MATERIAL CONTAINING SE AND PLATINUM GROUP ELEMENT  
2...FIG. 2  
3...SODIUM HYDROXIDE, SODIUM NITRATE  
4...MELTING BY HEATING  
5...EUTECTIC TEMPERATURE OR HIGHER  
6...WATER  
7...LEACHING WITH WATER  
8...FILTRATION  
9...FILTRATE CONTAINING SODIUM SELENITE  
10...RESIDUE CONTAINING PLATINUM GROUP ELEMENT  
11...HYDROCHLORIC ACID  
12...HYDROGEN PEROXIDE  
13...RESIDUE  
14...FILTRATE CONTAINING PLATINUM GROUP ELEMENT

WO 03/078670 A1



330-0835 埼玉県 さいたま市 北袋町 1 丁目 2 9 7 番  
地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究セ  
ンター内 Saitama (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, DE, KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒  
169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号  
ORビル Tokyo (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 白金族元素の分離方法

## 技術分野

本発明は、セレンテルル白金族元素含有物について、効率よくセレン、テルル、白金族元素を分離することができる処理方法に関する。また、本発明は、セレンテルル白金族元素含有物の処理工程から得た白金族元素含有溶液に残留する金を効率よく析出分離することができる分離方法に関する。本発明の分離方法は、銅電解スライムから貴金属を回収するプロセスにおいて、金抽出後液を還元処理して得た還元滓からセレンテルルと白金族元素とを分離回収する方法として好適である。

なお、本発明において、セレンテルル混合物とはセレンとテルルの混合物を意味し、例えば脱銅スライムからの金抽出後液から白金族元素含有残渣を濾別して得られる濾液を中和して生じる沈殿などである。また、セレンテルル白金族元素含有物とは少なくともセレンとテルルの何れかと白金族元素を含有するものを云い、セレンテルルとはセレンおよび/またはテルルを云う。

## 背景技術

銅製錬の銅電解工程では、電解液に不溶な不純物が残渣として副生する。この副生物中にはPt、Rh、Ir、Ruなどの白金族元素、セレン、テルル、金、銀、銅がかなりの量含まれており、これらの金属を分離回収する方法がこれまで多数提案されている。例えば、白金族元素は、銀精錬工程から得る銀アノードスライムやこのスライムに硝酸を加えて金以外の金属成分を浸出した後に還元して得たスライムなどから回収されている。従来、これらのスライムを溶解するには、王水による溶解、塩酸と過酸化水素による溶解または塩酸と塩素ガス吹き込みによる溶解が利用されている。

ところが白金族元素と共にセレンやテルルが共存しているセレンテルル白金族元素含有物の場合、これを還元して沈殿させると白金族元素がセレンテルルと化合物を形成してしまい、王水や塩酸および過酸化水素では溶解し難くなって分離

回収ができなくなる欠点がある。とくに過酸化水素はセレン化物等の化合物表面で分解するため酸化剤としての効果を殆ど発揮することができない。また、このような化合物を焙焼して酸化セレンや酸化テルルの形で気化分離する方法があるが、その毒性による環境汚染の問題がある。

銅電解液の金抽出後液に含まれる白金族元素とセレンテルルとを分離する方法として、液中の塩素イオン濃度を1.5モル/L以下とし、60～90℃の温度下で8～12%濃度の亜硫酸ガスを液中に吹き込み、白金族元素を還元して沈殿させる方法（特開2001-316735号）や、銅電解スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金および白金族元素を回収した抽出残液に二酸化イオウを導入し、セレンテルルを還元して沈殿させる方法（特許第3087758号、特開2001-207223号）などが知られている。

しかし、これらの方法では、塩酸濃度、温度、亜硫酸ガス濃度、亜硫酸ガス量などのセレン還元時に制御するパラメータが多いため制御が難しく、白金族元素とセレンテルルの回収率が低下するなどの問題がある。さらに、二酸化イオウによる二段階還元処理は工程の管理が非常に難しく、しかも何れの沈殿においてもセレンテルルまたは白金族元素の混入が避けられず、二酸化イオウによる還元だけでは分離が不十分である。また、溶媒抽出によって白金族元素とセレンテルルとを分離する方法はコスト高であり、抽出後の回収処理も煩雑で手間がかかる欠点がある。

さらに、銅電解スライムに対して塩酸および二酸化イオウ処理する代わりに硫酸酸性溶液で酸素富化ガス加圧条件下浸出処理する方法（特開平5-311258号）、銅電解スライムに硫酸酸性溶液で酸素富化ガス加圧条件下浸出処理した後、塩素イオン、チオ硫酸ナトリウム溶液処理して脱銀した後、銅を添加する方法（特開平5-311264号）も提案されている。しかし、このような酸素富化ガス加圧条件下に銅を使用する方法は工程管理が難しく、非常なコスト高になり、実用性は乏しいという欠点がある。

この他に、酸化剤を用いて金属セレンを酸化し、これをアルカリ金属の炭酸塩または水酸化物で中和してアルカリ金属セレン酸塩を製造する方法（特開昭60-176908号）、セレン含有物をアルカリ金属炭酸塩と反応させて水溶性ス

ラリーにし、これを酸化雰囲気下でばい焼してペレットにした後に水浸出する方法（特開昭56-5306号）、含テルル銅スライムを酸化剤の存在下に鉱酸に溶解し、これにアルカリを加えて銅を沈殿分離した後に中和してテルルを沈殿する方法（特開昭56-84428号）、銅電解スライム等の原料に塩酸などの強酸処理し、化合物を含むものについては塩素などの酸化剤を併用し、テルルの抽出溶媒としてブチルカルビトールを使用する方法（特開2000-239753号）などが知られている。しかし、これらの方法は工程数が多く、しかもセレンテルルの回収効率が低い。

本発明は、従来の上記問題を解決したものであり、セレンテルル白金族元素含有物について、容易にかつ効率よくセレンテルルと白金族元素とを分離することができるようにした分離方法を提供する。

また、先に説明したように、焙焼により気化させる分離方法をセレンに使用した場合、セレンが6価になる割合が高く、その後の排水処理工程での負荷が大きい。

したがって、本発明はセレンが共存する白金族元素含有物を溶解する方法について、従来の上記問題を解決したものであり、セレンを効率良く浸出して白金族元素と分離することができる溶解分離方法を提供する。

また、先に説明したように、二酸化硫黄による二段階の還元処理は工程の管理が非常に難しく、しかも何れの沈澱においてもセレンまたは白金族元素の混入が避けられず、二酸化硫黄による還元だけでは分離が不十分である。また、白金族元素を溶媒抽出してセレンやテルルと分離する方法はコスト高であり、抽出後の回収処理も面倒である。さらに、これらの方法は何れもすでに溶液中に共存する白金族元素とセレンを分離するものであり、白金族元素とセレン等を含む処理液の溶解に関するものではない。

上記セレンやテルルの回収方法は何れもセレンやテルルを酸化して溶解する方法であり、この方法では白金族元素とセレンとを溶解段階で分離することができない。

また、白金族元素であるロジウムの回収については、ロジウムは酸化されやすく、難溶性の酸化ロジウムを生じるために溶液化が難しい。このロジウムを貴金

属含有滓から分離する方法として、貴金属含有滓を炭素質還元剤と共に加熱し、得られた還元物を高温下で硫酸塩化剤と反応させてロジウムの硫酸塩を形成させる方法（特開平5-125461号）が知られているが、処理温度が高いうえに回収率が低いという問題がある。

本発明は、セレンを含む白金族元素含有物の溶解処理方法について、従来の上記問題を解決したものであり、セレンを選択的に溶解して効率よく白金族元素と分離し、固形分に残る白金族元素を溶解して回収する処理方法を提供する。

さらに、上述したほかに、テルルを回収する方法として、銅やニッケルの電解精製で得たアノードスライムを湿式処理して難溶性銀化合物を分離し、これをアンモニア等で浸出して銀を分離し、テルルを含有する残渣を炭酸ソーダで浸出する方法（特開2001-11547号）、金を溶媒抽出した際のテルル含有濾液を還元してセレンを析出させた後に硫酸加圧浸出に戻して脱銅浸出液に浸出させる方法（銅澱物湿式処理技術の確立、資源と素材、Vol.116, p.484, 2000年）などがある。しかし、難溶性銀化合物からテルルを回収する方法においてはテルルの移行率が低いという問題がある。また、テルルを含む濾液を加圧浸出に戻す方法はテルルがメタル状であると浸出が不十分になり、プロセス内の滞留量が増えてしまうという問題がある。

本発明は、従来の上記処理方法の問題を解決したものであり、セレンとテルルの混合物について、セレンおよびテルルを銅と合金化し、さらにこれを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルをスライム化し、この銅電解スライムの浸出処理によってテルルを溶出してセレンと分離し、効率よくセレンとテルルを処理できるようにした処理方法を提供するものである。

先に説明したように、銅精錬における銅電解工程では電解液に不溶な不純物が残渣として副生する。この副生物中には金、銀、銅、Pt、Rh、Ruなどの白金族元素、Se、Teがかなりの量含まれており、これらの貴金属を分離回収する方法がこれまで多数提案されている。例えば、脱銅スライムを塩化浸出し、浸出滓から銀、鉛を回収し、浸出液から溶媒抽出によって金を回収する。この金抽出後液には白金族元素と共にSe、Teが含まれている。そこで、金抽出後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセ

レンを分離回収し、さらに蒸留残物をアルカリ溶融処理してセレン含有浸出液と白金族元素含有残渣とに分離し、一方、上記後液に更に亜硫酸ガスを導入して還元処理を続けることによってテルル滓を沈澱させ、このテルル滓をアルカリ浸出処理してセレンテルル含有浸出液と白金族元素含有残渣とに分離し、これらの浸出液または浸出残渣からセレン、テルル、白金族元素を回収している。

このような貴金属の回収処理系において、金の回収方法としては、従来、ジブチルカルビトール（DBC）を用いた溶媒抽出法が知られている（特開昭57-79135号）。この金抽出液にシュウ酸水溶液を加えて金を還元析出させる方法も知られている（特開2001-316735号）。しかし、DBCを用いた溶媒抽出法は抽出後液中に0.3%程度溶媒が残留する。この残留溶媒は蒸留分離されるが、溶媒に含まれる微量の金が残るので、後工程においてこの金を効率よく回収することが求められる。

また、銅電解スライムの塩化浸出液にシュウ酸を添加し、生成した沈殿物を硝酸処理して加熱溶融する方法（特公昭64-3930号）、銅電解スライムの塩化浸出液にビス（2-ブトキシエチル）エーテルを混合して金を有機相に抽出し、この有機相を塩酸洗浄した後にシュウ酸を用いて還元する方法（特許3087758号）などが知られている。しかし、シュウ酸を用いて金を選択還元する方法は銅電解スライムの塩素浸出液の塩素濃度が高い場合には著しく反応速度が遅くなり、実質的に金を還元ができないという問題がある。

一方、金含有物から金を抽出する還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン、亜硝酸、または亜硫酸を用いる方法が知られている（特開平2-97626号）。また、パラジウム、金等を含む金属物質を電気メッキするに際し、錯化剤としてアルキルヒドロキシルアミンを使用する方法も開示されている（特開平2-2211392号）。しかし、脱銅スライムの金抽出後液に含まれる金は微量であり、しかもテルルやセレン、白金族元素などが金よりも多量に含まれているので、この金抽出後液に塩酸ヒドロキシルアミンやアルキルヒドロキシルアミンを直接に添加しても効率よく金を回収するのは難しい。

本発明は、脱銅電解スライムの塩化浸出液の処理工程から得たセレンテルル白金族元素含有物等について、従来の金回収方法の上記問題を克服したものであり

、上記セレンテルル白金族元素含有物に含まれる金を効率よく分離回収する方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明は上記目的を達成するために、セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程（A）と、セレンテルルを浸出させる工程（B）と、白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程（C）とを具備する白金族元素の分離方法を提供する。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程（A）は、セレンテルル白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶解するアルカリ溶解工程であって、前記セレンテルルを浸出させる工程（B）は得られた溶解物を水浸出する工程であって、白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程（C）は、水浸出することにより固液分離して亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素含有残渣とに分離する工程であることが好ましい。

上記分離方法において、前記苛性ソーダと硝酸ソーダとのモル比が75：25～85：15であることが好ましい。

上記分離方法において、前記白金族元素含有残渣に、過酸化水素と共に塩酸を添加して白金族元素を溶解することが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓であることが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物が、脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈殿分離した後に、白金族元素とセレンを含む沈殿物を加熱して濃縮すると共にセレン



を蒸留分離した蒸留残渣であることが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程（A）とセレンテルルを浸出させる工程（B）とは、セレンテルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ浸出してセレンテルルを液中に移行させ、これを固液分離して固形分に含まれる白金族元素と液分に含まれるセレンテルルとを分離するアルカリ浸出工程として同時に行われることが好ましい。

上記分離方法において、前記固液分離工程で得られた分離固形分に塩酸酸性下で酸化剤を加えて白金族元素を溶解することが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ浸出することによってセレンと共にテルルを液中に移行させて白金族元素と分離することが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物を、60℃以上の温度下および1モル/L以上のアルカリ濃度下で浸出することが好ましい。

上記分離方法において、前記アルカリ浸出後に固液分離した固形分に、塩酸と共に過酸化水素または塩素ガスを添加して白金族元素を溶解することが好ましい。

。上記分離方法において、前記白金族元素がロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金の一種または二種以上であることが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓であることが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族含有物が、脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンないしテルルを沈澱させ、これを固液分離して得た濾滓であることが好ましい。

上記分離方法において、前記アルカリ処理する工程（A）として、セレンテルル白金族元素含有物を蒸留処理した残物に苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物か

らなるフラックスを加えて該混合物の熔融（共晶）温度以上に加熱してセレンテルルを溶解する工程を有し、前記セレンテルルを浸出させる工程（B）として、これを水浸出する工程を有し、さらに前記白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程（C）を具備してなるアルカリ熔融工程（イ）と、

前記アルカリ処理する工程（A）およびセレンテルルを浸出させる工程（B）として、セレンテルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ浸出する工程を有し、さらに前記白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程（C）を具備してなるアルカリ浸出工程（ロ）とを有することが好ましい。

上記分離方法において、セレンテルル白金族元素含有溶液を還元処理し、その還元滓の一部を蒸留処理した残物をアルカリ熔融処理し、残部の還元滓をアルカリ浸出処理することが好ましい。

上記分離方法において、脱銅電解スライムの貴金属回収処理系の金抽出後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈殿したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離した残物をアルカリ熔融処理し、次に生じたテルル滓をアルカリ浸出処理することが好ましい。

上記分離方法において、アルカリ熔融工程の水浸出で得た浸出液をアルカリ浸出工程に循環し、セレンテルル白金族元素含有物と共にアルカリ浸出を行うことが好ましい。

上記分離方法において、アルカリ浸出工程で得た浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和し、セレンテルルを沈殿させることが好ましい。

上記分離方法において、アルカリ浸出工程およびアルカリ熔融工程において生じた浸出残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えて白金族元素を溶解させることが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル浸出液からセレンテルル混合物を得て、得られたセレンテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを浸出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離することが好ましい。

上記分離方法において、前記アルカリ浸出工程で得られたセレンテルル浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和して沈殿させることによりセレンテルル混合物を得て、得られたセレンテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離することが好ましい。

上記分離方法において、前記アルカリ溶融工程で得られたセレンテルル浸出液を、前記アルカリ浸出工程で使用するセレンテルル白金族元素含有物に加えてアルカリ浸出を行い、得られた浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和し、生じたセレンテルル混合物を、銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離することが好ましい。

上記分離方法において、前記セレンテルル白金族元素含有物が金抽出後液に亜硫酸ガスを導入し、還元処理して生じた還元滓であることが好ましい。

上記分離方法において、銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させた後に、この浸出液を金属銅に接触させて生成したテルル化銅を回収することが好ましい。

上記分離方法において、得られた白金族元素含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族元素含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することが好ましい。

上記分離方法において、セレンテルル白金族含有物のアルカリ処理を、高温下で行うことが好ましい。

上記分離方法において、得られた白金族元素含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族元素含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することが好ましい。

上記分離方法において、脱銅電解スライムの貴金属回収処理系の金抽出後液をセレンテルル白金族元素含有物として用い、この後液に亜硫酸ガスを導入して還

元処理し、先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離した蒸留残物をアルカリ溶融処理して白金族元素含有残渣を分離し、一方、上記後液に更に亜硫酸ガスを導入して沈澱したテルル滓をアルカリ浸出処理して白金族元素含有残渣を分離し、これらの白金族元素含有残渣を使用することが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の溶解分離方法の概略を示す工程図であって、セレンテルル白金族元素含有物からセレンテルルと白金族元素とを分離する工程を示す。

図2は、脱銅スライムの処理から図1に記載の分離方法に至る概略を示す工程図である。

図3は、本発明の分離方法の概略を示す工程図であって、セレンテルル白金族元素含有物からセレンテルルと白金族元素とを分離する他の工程を示す。

図4は、脱銅スライムの処理から図3に記載の分離方法に至る概略を示す工程図である。

図5は、本発明の分離方法の概略を示す工程図であって、セレンテルル白金族元素含有物からセレンテルルと白金族元素とを分離する他の工程を示す。

図6は、本発明の分離方法の概略を示す工程図であって、セレンテルル混合物からセレンとテルルとを分離する工程を示す図である。

図7は、本発明の分離方法の概略を示す工程図であって、白金族元素含有溶液に残留する金を分離する工程を示す図である。

図8A、8B、および8Cは、本発明の分離方法の概略を示す工程図であって、本発明の好ましい分離方法を併合した工程を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の分離方法を具体的に説明する。

次に、図1を用いて本発明の第1分離方法を説明する。図示するように本発明の第1分離方法は、セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元

素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法である。

セレン白金族元素含有物として、例えば、脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓が用いられる。この脱銅製錬スライムには金、銀、白金族元素、セレン、テルル等の有価金属が多量に含まれている。この処理方法の一例を図2に示す。図示するように、上記脱銅スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離する。次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する。一方、抽出残液には白金族元素、セレン、テルルが残留している。そこで、この抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈殿分離する。因みに、テルルはセレンより還元電位が低く、セレンが沈殿した後にテルルが沈殿するので、両者を分離することができる。この還元により白金族元素はセレンと共に沈殿するので、白金族元素とセレンを含む沈殿物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離する。セレンを蒸留分離した後の残渣には白金族元素と未蒸留のセレンとが含まれている。

上記蒸留残渣などのセレン白金族元素含有物を、苛性ソーダ( $\text{NaOH}$ )と硝酸ソーダ( $\text{NaNO}_3$ )との混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの共晶温度以上に加熱して熔融する。この加熱熔融によってセレンは主に4価になり、亜セレン酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )を生じて溶解する。苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物をフラックスとして使用するの、苛性ソーダを単独に用いると雰囲気からの酸素の供給が不十分となってセレン化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Se}$ )が生成し、これは水浸出時にセレンがメタルに転化して析出するために白金族とセレンを物理的に分離することができなくなる。また、硝酸ソーダを単独に用いると酸化力が強くなり過ぎ、6価のセレンになる割合が高くなるので好ましくない。

熔融温度を下げるため、フラックスの組成は共晶組成近傍が好ましい。具体的には、苛性ソーダ：硝酸ソーダ＝75：25～85：15（モル比）であるものが良い。また、加熱温度はフラックスの共晶温度（258℃）以上であり、フラックスが十分な流動性を有してセレン化合物を浸出する必要があるため、加熱温度は

350℃～450℃が望ましい。なお、硝酸ソーダ( $\text{NaNO}_3$ )はこの温度範囲内では酸素を発生し、 $\text{NO}_x$ は発生し難いが、この温度範囲より高いと $\text{NO}_x$ が発生する割合が高くなり、かつ酸化力が強くなるため6価のセレンになる割合が大きくなる。

セレン白金族元素含有物に上記フラックスを添加して加熱熔融した後に、この熔融物を水浸出して固液分離する。亜セレン酸ソーダは水に溶解し、白金族元素は渣物に残るので、上記熔融物を水浸出して濾過することにより、亜セレン酸ソーダを含む濾液と白金族元素を含む残渣とに分離することができる。この濾液には白金族元素が実質的に含まれておらず、セレンと白金族元素の分離性が良い。一方、残渣に含まれる白金族元素はこの残渣に過酸化水素等の酸化剤と共に塩酸を加えることによって溶出する。これを濾過して白金族元素を含む濾液を回収することができる。

したがって、本発明の第1の分離方法によれば、従来、工業的湿式プロセスでは溶解不可能であった白金族元素セレン化物をほぼ完全に溶解でき、かつ乾式法で問題となっていた6価セレンの生成も低く抑えられる。また、熔融物からセレンを溶解するには水だけで十分であり、処理コストを低減することができる。

以下、図3を用いて本発明の好ましい第2の分離方法を説明する。図3に示されるように、本発明の第2の分離方法は、セレン白金族元素含有物を、高温下でアルカリ浸出してセレン等を液中に移行させ、これを固液分離して固形分に含まれる白金族元素と液分に含まれるセレン等とを分離することを特徴とする白金族元素の分離方法である。

さらに本発明の他の第2分離方法は、上記アルカリ浸出して分離した固形分に塩酸酸性下で酸化剤を加えて白金族元素を溶解することを特徴とする白金族元素の溶解分離方法を含む。また、高温下のアルカリ浸出によってセレンと共にテルルを液中に移行させて白金族元素と分離する方法、白金族元素がロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金の一種または二種以上である方法を含む。なお、本発明においてセレン白金族元素含有物とはロジウム等の白金族元素と共にセレン等を含有するものを云う。またセレン等とはセレンおよび／またはテルルを云う。

セレン白金族元素含有物としては、先に説明したように、例えば、脱銅製錬ス

ライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓を用いることができる。この脱銅製錬スライムには金、銀、白金族元素、セレン、テルルなどの有価金属が多量に含まれている。この処理方法の一例を図4に示す。図示するように、上記脱銅スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離する。次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する。一方、抽出残液には白金族元素、セレン、テルルが残留している。そこで、この抽出残液に二酸化イオウを添加してこれらの白金族元素、セレンおよびテルルを沈澱化し、処理滓として回収することができる。

。なお、上記抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを還元し、沈澱化させる際、テルルはセレンより還元電位が低く、セレンが沈澱した後にテルルが沈澱するので、セレン沈澱を濾別した後に、この濾液にさらに二酸化イオウを添加してテルルを沈澱化することによって両者を分離回収することができる。これらの還元の際に白金族元素はセレンないしテルルと共に沈澱する。本発明はセレン白金族元素含有物としてこれらのセレン沈澱滓あるいはテルル沈澱滓を用いることができる。

セレン白金族元素含有物のアルカリ浸出は、1モル/L以上のアルカリ濃度下で行うのが適当であり、例えば5モル/L～8モル/Lの範囲が好ましい。アルカリ濃度を1モル/L以上により、 $\text{pH} > 14$ の強アルカリ性下でセレンやテルルの酸化還元電位が下がり、常圧下において酸化剤を用いずに、セレンおよびテルルをアルカリ溶液中に溶出させることができる。なお、常温ではこのセレンやテルルの溶出反応の進行が遅いので、60℃以上の温度下、好ましくは80℃程度の温度下で浸出を行うのが適当である。

上記アルカリ浸出によって、セレンおよびテルルはアルカリ溶液中に溶出してコロイド状に分散する。一方、ロジウムやパラジウムなどの白金族元素は溶出せずに残留する。これを濾別して、セレンないしテルルの分散液と、白金族元素を含む固形分とに分離する。

上記固液分離後、濾別した固形分に過酸化水素などの酸化剤を塩酸と共に添加

し、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族元素を溶出させる。白金族元素は過酸化水素によって酸化されると共に塩素イオンによって塩化物錯体となり、安定化されて液中に溶出する。過酸化水素は白金族元素を安定な酸化数のイオンにするために必要な当量、すなわち白金を4価、パラジウムを2価、ロジウムおよびルテニウムを3価に酸化するのに必要な当量を用いる。塩酸はそれぞれ $\text{PtCl}_6^-$ 、 $\text{PdCl}_4^-$ 、 $\text{RhCl}_6^{3-}$ 、 $\text{RuCl}_6^{3-}$ に相当する量、および遊離塩酸として2mol/L以上を用いる。反応温度は反応を促進するため60℃以上が良く、また過酸化水素の分解を抑制するため80℃以下が適当であり、70℃程度の温度下で行うのが好ましい。この溶解処理によって、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどが溶解した塩酸性溶液を得ることができる。

本発明の第2分離方法によれば、セレン白金族元素含有物を60℃～80℃程度の処理温度においてアルカリ浸出することによって、常圧下で酸化剤を用いずに、セレンやテルルを溶解して白金族元素から分離することができる。従って、白金族元素と共にセレンやテルルを含有する処理滓から容易にセレンおよびテルルを分離して白金族元素を概ね95%以上の収率で選択的に回収することができる。しかも、このアルカリ浸出の際に白金族元素は酸化されないため、難溶性の酸化ロジウムや酸化ルテニウムを生じることがなく、溶液化が容易である。この浸出残渣中の白金族元素を塩酸酸性下で酸化して塩化物錯体を形成させることによって白金族元素含有液を得ることができる。一方、溶出したセレンやテルルはコロイド状に分散しており、浸出液を中和するとメタルになって沈殿するので、これらも容易に回収することができる。因みに、従来の酸化剤を用いてアルカリ浸出する方法は加圧下で浸出を行い、セレン酸ソーダないし亜セレン酸ソーダなどが生じるので、その後のセレン回収工程が面倒である。一方、本発明の処理方法は、常圧下で酸化剤を用いずにセレンおよびテルルを溶解して白金族元素と分離するので、工程の管理および回収処理が容易である。

次に、図5を用いて本発明の好ましい第3の分離方法を説明する。図示するように、第3分離方法は、セレントルル白金族元素含有物からセレントルルと白金族元素とを分離する処理方法において、セレントルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ処理し、セレントルルを含む浸出液と白金族元素を含む浸出残渣とに



分離するアルカリ浸出工程(イ)と、セレン白金族元素含有物を蒸留処理した残物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物を加え、該混合物の溶融(共晶)温度以上に加熱してセレントルルを溶解し、これを水浸出してセレントルルを含む浸出液と白金族元素を含む浸出残渣とに分離するアルカリ溶融工程(ロ)とを有する。

〔セレントルル白金族元素含有物〕

上記セレントルル白金族元素含有物としては、先に説明したように、例えば脱銅電解精錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の還元処理滓などを用いることができる。この脱銅電解スライムにはロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリジウム、白金などの白金族元素、金、銀、セレン、テルルなどの有価金属が多量に含まれている。具体的には、セレントルル白金族元素含有物は、例えば脱銅精錬スライムを次のように処理して得られる。まず、脱銅精錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離する。次に、この浸出液の液性を調整し、DBC等を用いた溶媒抽出によって浸出液から金を分離する。このようにして金を分離した抽出残液には白金族元素およびセレン、テルルが液中に溶存している。そこで、この抽出残液に二酸化イオウ、具体的には例えば亜硫酸ガスを液中のセレン濃度を3 g/L以上に保つ量で導入し、セレンを還元して沈殿させ、抽出残液から分離する。セレンを分離した濾液にさらに二酸化イオウを導入し、残りのセレンと共にテルルを還元して沈殿させ、濾別する。

本発明の第3分離方法はセレントルル白金族元素含有液として上記金抽出後液を用いることができる。また、セレントルル白金族元素含有物として上記金抽出後液の還元処理滓やさらに蒸留処理した蒸留滓を用いることができる。この他に、セレントルル白金族元素含有液として、例えばメッキ工場の排水や製錬排水などのセレントルルおよび白金族を含有する溶液を用いることができる。

なお、上記金抽出後液の還元処理において、セレンとテルルとを還元して沈殿させる際、テルルはセレンより還元電位が低く、セレンが沈殿した後にテルルが沈殿するので、セレン沈殿を濾別した後に、この濾液にさらに二酸化イオウを添加してテルルを沈殿化することによってセレンとテルルを分離回収することがで

きる。この還元により白金族元素はセレン、テルルと共に沈殿する。

このようにして得たセレントエルル白金族元素含有物を次のアルカリ浸出工程およびアルカリ溶融工程において処理する。この場合、上記抽出残液の還元によって先に沈殿したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを回収し、残物（蒸留残）をアルカリ溶融処理し、その後に沈殿したテルル滓をアルカリ浸出処理するのが好ましい。この蒸留残はセレン化パラジウム等の化合物を形成しており、安定であるためアルカリ浸出してもセレンの溶出が進まない。蒸留滓をアルカリ溶融処理することによってセレンを効率よく処理することができる。一方、テルル滓中のロジウムおよびルテニウムはセレン滓中に含まれる場合よりも相対的に品位が高く、このためアルカリ溶融すると難溶性の酸化物になりやすく、後の塩酸浸出が難しくなる。従って、テルル滓はアルカリ浸出処理するのが好ましい。

#### 〔アルカリ溶融工程〕

上記セレントエルル白金族元素含有物、例えば、上記セレン滓またはセレン蒸留残物をアルカリ溶融処理する。このアルカリ溶融はセレン滓またはセレン蒸留残物に苛性ソーダ (NaOH) と硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_3$ ) の混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの溶融温度 (共晶温度) 以上に加熱して溶融する。この加熱溶融によってセレンは主に 4 価になり、亜セレン酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) を生じて溶解する。苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物をフラックスとして使用するのは、苛性ソーダを単独に用いると雰囲気からの酸素の供給が不十分となってセレン化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{Se}$ ) が生成し、これは水浸出時にセレンがメタルに転化して析出するために白金族元素とセレンとを物理的に分離することができなくなる。また、硝酸ソーダを単独に用いると酸化力が強くなり過ぎ、6 価のセレンになる割合が高くなるので好ましくない。

溶融温度を下げるため、フラックスの組成は共晶組成近傍が好ましい。具体的には、苛性ソーダ：硝酸ソーダ = 75 : 25 ~ 85 : 15 (モル比) であるものが良い。また、加熱温度はフラックスの共晶温度 (258℃) 以上であり、フラックスが十分な流動性を有してセレン化物を浸出する必要があるため、加熱温度は 350℃ ~ 450℃ が望ましい。なお、硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_3$ ) はこの温度範囲内では酸素を発生するので  $\text{NO}_x$  は発生し難いが、この温度範囲より高いと  $\text{NO}_x$  が発

生する割合が高くなり、かつ酸化力が強くなるため6価のセレンになる割合が大きくなるので好ましくない。

セレン白金族元素含有物に上記フラックスを添加して加熱溶融した後、この溶融物を水浸出して固液分離する。亜セレン酸ソーダは水に溶解し、白金族元素は渣物に残るので、上記溶融物を水浸出して濾過することにより、亜セレン酸ソーダを含む濾液と白金族元素を含む残渣とに分離することができる。この濾液には白金族元素が実質的に含まれておらず、セレンと白金族元素の分離性が良い。一方、残渣に含まれる白金族元素はこの残渣に過酸化水素等の酸化剤と共に塩酸を加えることによって溶出する。これを濾過して白金族元素を含む濾液を回収することができる。

#### 〔アルカリ浸出工程〕

セレントル白金族元素含有物をアルカリ浸出処理する。アルカリ浸出は1モル/L以上のアルカリ濃度下で行うのが良く、例えば5モル/L～8モル/Lの範囲が好ましい。アルカリ濃度を1モル/L以上にすることによってpH14以上の強アルカリ性となり、セレンやテルルの酸化還元電位が下がり、常圧下において酸化剤を用いずに、セレンおよびテルルをアルカリ溶液中に溶出させることができる。なお、常温ではこのセレンやテルルの溶出反応の進行が遅いので、60℃以上の温度下、好ましくは80℃程度の温度下で浸出を行うのが適当である。

上記アルカリ浸出によって、セレンおよびテルルはアルカリ溶液中に溶出してコロイド状に分散する。一方、ロジウムやパラジウムなどの白金族元素は溶出せずに残留する。これを濾別して、セレンないしテルルの浸出液と、白金族元素を含む固形分とに分離する。

上記固液分離後、セレントルを含む濾液に、硫酸または塩酸を加えて中和すると金属セレンないし金属テルルの黒色沈澱を生じ、溶液の色が濃紫色から次第に薄くなり、pH7付近で液は透明になる。このセレン沈澱ないしテルル沈澱の品位は概ね99%以上であり、高品位の金属セレンないし金属テルルを回収することができる。なお、硫酸や塩酸に代えて硝酸を用いると、硝酸の酸化力によってセレンやテルルは酸化溶解するので沈澱化することができない。また、液温は60～80℃が好ましい。この液温で中和すれば濾過性の良い金属状セレンを得

ることができる。

一方、白金族元素含有固形分には過酸化水素などの酸化剤を塩酸と共に添加し、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族元素を溶出させる。白金族元素は過酸化水素によって酸化されると共に塩素イオンによって塩化物錯体となり、安定化されて液中に溶出する。過酸化水素は白金族元素を安定な酸化数のイオンにするために必要な当量、すなわち白金を4価、パラジウムを2価、ロジウムおよびルテニウムを3価に酸化するのに必要な当量を用いる。塩酸はそれぞれ $\text{PtCl}_6^-$ 、 $\text{PdCl}_4^-$ 、 $\text{RhCl}_6^{3-}$ 、 $\text{RuCl}_6^{3-}$ に相当する量、および遊離塩酸として2モル/L以上を用いるのが好ましい。反応温度は反応を促進するため60℃以上が良く、また過酸化水素の分解を抑制するため80℃以下が適当であり、好ましくは70℃程度の温度下で行うのが良い。この溶解処理によって、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどが溶解した塩酸性溶液を得ることができる。

以上のように、セレン白金族元素含有物を60℃～80℃程度の処理温度においてアルカリ浸出することによって、常圧下で酸化剤を用いずに、セレンやテルルを溶解して白金族元素から分離することができる。従って、白金族元素と共にセレンやテルルを含有する処理滓から容易にセレンおよびテルルを分離して白金族元素を概ね95%以上の収率で選択的に回収することができる。しかも、このアルカリ浸出の際に白金族元素は酸化されないため、難溶性の酸化ロジウムや酸化ルテニウムを生じることがなく、溶液化が容易である。この浸出残渣中の白金族元素を塩酸酸性下で酸化して塩化物錯体を形成させることによって白金族元素含有液を得ることができる。一方、溶出したセレンやテルルはコロイド状に分散しており、浸出液を硫酸または塩酸によって中和するとメタルになって沈澱するので、これらも容易に回収することができる。因みに、従来の酸化剤を用いてアルカリ浸出する方法は加圧下で浸出を行い、セレン酸ソーダないし亜セレン酸ソーダなどが生じ、6価のセレンを含むため排水中に含まれるセレンを除去するのが難しい。一方、本発明の上記処理方法では、常圧下で酸化剤を用いずにセレンおよびテルルを溶解して白金族元素と分離するので、6価のセレンを含まず工程の管理および回収処理が容易である。

上述したように、アルカリ溶融工程でセレンないしテルルは亜セレン酸ソーダ、亜テルル酸ソーダの形態で水浸出液に溶解し、白金族元素を含む浸出残渣と分離されるが、分離した水浸出液にはセレン、テルルの他に多少の白金族元素が残留していることがあるので、これを上記アルカリ浸出工程に循環させて、セレンテルル白金族元素含有物と共にアルカリ浸出を行うようにすると良い。この循環処理によって、セレンテルルが濃縮される。

一方、上記アルカリ溶融工程で得た白金族元素を含む浸出残渣は、アルカリ浸出工程の残渣と同様に、過酸化水素などの酸化剤を塩酸と共に添加し、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族元素を溶出させる。白金族元素は過酸化水素によって酸化されると共に塩素イオンによって塩化物錯体となり、安定化されて液中に溶出する。この溶解処理によって、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどが溶解した塩酸性溶液を得ることができる。なお、この塩素化処理はアルカリ浸出工程で得た浸出残渣と一緒に行えば良い。

したがって、本発明の第3分離方法によれば、セレンテルル白金族元素含有物を、高温下でアルカリ浸出するアルカリ浸出工程と、苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物を加えて溶融（共晶）温度以上に加熱してセレンテルルを溶解処理するアルカリ溶融工程を併用するのでセレンテルルを含む白金族元素をほぼ完全に濃縮回収し精製容易な塩酸性溶液を精製工程に供することができ、セレンテルル白金族元素含有物から白金族元素とセレンテルルを低コストで、簡便且つ効率的に分離することができる。

以下、図6を使用して本発明の好ましい第4の分離方法を説明する。

ここで説明する第4の分離方法とは、セレンテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離することを特徴とするセレンテルルの処理方法である。

より具体的には、図6に示される処理方法では、セレンテルル混合物として上記セレンテルル白金族元素含有物を用い、これを先に説明したように高温下でアルカリ浸出し、セレンテルルを含む浸出液と白金族元素を含む浸出残渣とに分離

するアルカリ浸出工程の後に、この浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和し、セレンテルル混合物を沈殿させ、この混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンから分離する。

#### 〔セレンテルル混合物〕

本発明の第4の分離方法では、セレンテルル混合物として銅製錬工程で有られるセレンテルル白金族元素含有物を処理したものを用いることができる。具体的には、上記第1～3分離方法において使用したセレンテルル白金族含有物を使用することができる。

次いでセレンテルル白金族元素含有物を次のアルカリ浸出工程およびアルカリ溶融工程において処理する。第4の分離方法においても上記分離方法と同様に、抽出残液の還元によって先に沈殿したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを回収し、残物（蒸留残）をアルカリ溶融処理し、その後に沈殿したテルル滓をアルカリ浸出処理するのが好ましい。この蒸留残はセレン化パラジウム等の化合物を形成しており、安定であるためアルカリ浸出してもセレンの溶出が進まない。蒸留滓をアルカリ溶融処理することによってセレンを効率よく処理することができる。一方、テルル滓中のロジウムおよびルテニウムはセレン滓中に含まれる場合よりも相対的に品位が高く、このためアルカリ溶融すると難溶性の酸化物になりやすく、後の塩酸浸出が難しくなる。従って、テルル滓はアルカリ浸出処理するのが好ましい。

#### 〔アルカリ浸出工程〕

セレンテルル白金族元素含有物を上記分離方法で説明したように、アルカリ浸出処理する。つまり、アルカリ浸出は1モル/L以上のアルカリ濃度下で行うのが良く、例えば5モル/L～8モル/Lの範囲が好ましい。アルカリ濃度を1モル/L以上にするによってpH14以上の強アルカリ性となり、セレンやテルルの酸化還元電位が下がり、常圧下において酸化剤を用いずに、セレンおよびテルルをアルカリ溶液中に溶出させることができる。なお、常温ではこのセレンやテルルの溶出反応の進行が遅いので、60℃以上の温度下、好ましくは80℃

程度の温度下で浸出を行うのが適当である。

上記アルカリ浸出によって、セレンおよびテルルはアルカリ溶液中に溶出してコロイド状に分散する。一方、ロジウムやパラジウムなどの白金族元素は溶出せずに残留する。これを濾別して、セレンないしテルルの浸出液と、白金族元素を含む固形分とに分離する。

上記アルカリ浸出は、セレンテルル白金族元素含有物を蒸留処理した残物をアルカリ溶融して得た浸出液を加えて行っても良い。セレンテルル白金族元素含有物を還元処理して得たセレン滓またはこの還元セレン滓を蒸留処理して得た残物に、苛性ソーダ( $\text{NaOH}$ )と硝酸ソーダ( $\text{NaNO}_3$ )の混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの溶融温度(共晶温度)以上に加熱して溶融する。この加熱溶融によってセレンは主に4価になり、亜セレン酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )を生じて溶解する。このアルカリ溶融によってセレンテルルが溶解し、これを水浸出してセレンテルルを含む浸出液と白金族元素を含む浸出残渣とに分離する。この浸出液をセレンテルル白金族元素含有物のアルカリ浸出工程に加えて前述のアルカリ浸出を行うことができる。このアルカリ溶融工程から得た浸出液を用いることによって、処理工程全体のセレンテルルの回収率を高めることができる。

上記アルカリ浸出の固液分離後、セレンテルルを含む濾液に、硫酸または塩酸を加えて中和すると金属セレンないし金属テルルの黒色沈澱を生じ、溶液の色が濃紫色から次第に薄くなり、pH7付近で液は透明になる。これを固液分離することによって金属テルルおよび金属セレンの混合物を回収することができる。この混合物のセレンとテルルの品位は概ね99%以上であり、高品位の金属セレンないし金属テルルを回収することができる。なお、硫酸や塩酸に代えて硝酸を用いると、硝酸の酸化力によってセレンやテルルは酸化溶解するので沈殿化することができない。また、液温は60～80℃が好ましい。この液温で中和すれば濾過性の良いセレンテルル混合物を得ることができる。

本発明の第4の分離方法では、上記セレンテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルを銅と合金化し、この合金化した銅(粗銅)を電解工程に導入して電気銅を回収し、一方、セレンおよびテルルを他の不溶成分と共に銅電

解スライムに蓄積させる。この銅電解は通常の銅電解条件下で実施することができる。銅電解によって高純度の電気銅を得る一方、セレンおよびテルルは粗銅に含まれる他の不溶成分と共に銅電解スライムになる。この銅電解スライムを硫酸で空気酸化して浸出処理（脱銅浸出）すると、スライムに含まれる銅とテルルの大部分が溶出する。この硫酸としては硫酸性電解液を用いることができる。溶出したテルルを含む脱銅浸出液を金属銅に接触させるとテルル化銅を形成するので、テルルをテルル化銅として回収することができる。工業的には溶出したテルルを含む脱銅浸出液を銅チップ塔に通液してテルル化銅を回収するとよい。一方、セレンは浸出残渣（脱銅スライム）中に残るので、この脱銅浸出によってセレンとテルルを分離することができる。

上記脱銅浸出の後に、銅とセレンを含む浸出液は銅電解工程に戻して銅を電気銅として回収する。セレンは先に述べたように銅電解スライムに蓄積するので、この銅電解スライムの硫酸酸化浸出（脱銅浸出）を繰り返すことによって、セレンは脱銅スライムに濃縮される。また、この脱銅スライムには金、銀、白金族元素、鉛などの貴金属が多く含まれているので、この脱銅スライムに過酸化水素などの酸化剤と共に塩素ガス、塩酸などを導入して塩化浸出を行うことによって、これらの貴金属を溶解し、各貴金属元素に対応した処理工程を経て回収することができる。

上記貴金属の回収工程の一例としては、上記塩化浸出によってスライム中の銀および鉛を塩化物に転じて不溶化する一方、金、白金族元素、セレン、テルルは浸出液中を溶解させ、この浸出液を金および白金族元素などを含有する浸出濾液と銀、鉛を含有する浸出濾滓（銀鉛含有滓）とに固液分離し、先に述べた処理工程などによって銀鉛含有滓から銀と鉛を分離回収する。また、テルルおよび白金族元素を含む浸出濾液から溶媒抽出によって金を分離し、還元して金を回収し、一方、その抽出残液を蒸留処理してセレン、テルルを還元し、この還元滓を用いて本発明の処理を繰り返すことによって、セレンおよびテルルを濃縮して効率よく回収することができる。

したがって、上記第4の分離方法によれば、セレントテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルを銅と合金化し、この銅合金を電解することによ



って高純度の電気銅を回収し、一方、セレンおよびテルルは銅電解スライムに蓄積されるので、これを硫酸酸化浸出（脱銅浸出）して、テルルを液中に浸出させてセレンと分離し、溶出したテルルを金属銅に接触させてテルル化銅として分離回収することができる。また、脱銅浸出残渣に残るセレンは、この残渣に含まれる金等の貴金属回収工程、例えば、金抽出五の還元処理工程において、分離回収することができる。

以下、図7を使用して本発明の好ましい第5の分離方法を説明する。図7に示するように、第5の分離方法は、セレントルル白金族元素含有物をアルカリ処理してセレントルル含有浸出液と白金族元素含有残渣とに分離し、この白金族元素含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族元素含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することの特徴とする白金族元素含有溶液から金を分離する処理方法である。

本発明の第5の分離方法でも上記第1の分離方法と同様に、銅製錬工程で得られるセレントルル白金族元素含有物を用いることができる。

#### 〔アルカリ処理〕

セレントルル白金族元素含有物をアルカリ処理してセレントルル含有浸出液と白金族元素含有残渣とに分離する。アルカリ処理は、先に説明した、アルカリ浸出処理またはアルカリ溶融処理の何れかまたは両方を行うことができる。アルカリ浸出処理とアルカリ溶融処理の両方を行う場合には、上記抽出残液の還元によって先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを回収し、残物（蒸留残）をアルカリ溶融処理し、その後に沈澱したテルル滓をアルカリ浸出処理するのが好ましい。この蒸留残はセレン化パラジウム等の化合物を形成しており、安定であるためアルカリ浸出してもセレンの溶出が進まない。蒸留滓をアルカリ溶融処理することによってセレンを効率よく処理することができる。一方、テルル滓中のロジウムおよびルテニウムはセレン滓中に含まれる場合よりも相対的に品位が高く、このためアルカリ溶融すると難溶性の酸化物になりやすく、後の塩酸浸出が難しくなる。従って、テルル滓はアルカリ浸出処理するのが好ましい。

#### 〔アルカリ溶融〕

アルカリ溶融処理は、セレントルル白金族元素含有物を還元処理して得たセレ

ン滓またはこの還元セレン滓を蒸留処理して得た残物に、苛性ソーダ(NaOH)と硝酸ソーダ( $\text{NaNO}_3$ )の混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの熔融温度(共晶温度)以上に加熱熔融して行う。この加熱熔融によってセレンは主に4価になり、亜セレン酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )を生じて溶解する。このアルカリ熔融によってセレンテルルが溶解し、これを水浸出してセレンテルルを含む浸出液と白金族元素を含む浸出残渣とに分離する。なお、この浸出液をセレンテルル白金族元素含有物のアルカリ浸出工程に加えて前述のアルカリ浸出を行うことができる。このアルカリ熔融工程から得た浸出液を用いることによって、処理工程全体のセレンテルルの回収率を高めることができる。

#### 〔アルカリ浸出〕

セレンテルル白金族元素含有物のアルカリ浸出処理は1 m/L以上のアルカリ濃度下で行うのが良く、例えば5 m/L～8 m/Lの範囲が好ましい。アルカリ濃度を1 m/L以上にすることによってpH 14以上の強アルカリ性となり、セレンやテルルの酸化還元電位が下がり、常圧下において酸化剤を用いずに、セレンおよびテルルをアルカリ溶液中に溶出させることができる。なお、常温ではこのセレンやテルルの溶出反応の進行が遅いので、60℃以上の温度下、好ましくは80℃程度の温度下で浸出を行うのが適当である。

上記アルカリ浸出によって、セレンおよびテルルはアルカリ溶液中に溶出してコロイド状に分散する。一方、ロジウムやパラジウムなどの白金族元素は溶出せずに残留する。これを濾別して、セレンないしテルルの浸出液と、白金族元素を含む固形分とに分離する。

本発明の方法では、以上のアルカリ処理によって得た白金族元素溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを添加して金を選択的に還元析出させる。還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンを用いれば白金族元素溶液が塩酸酸性であっても金を選択的に還元析出させることができる。塩酸ヒドロキシルアミンの添加量は金に対して1.3～1.6倍当量が適当である。この添加量が1.3倍当量より少ないと金の還元が不十分であり、1.7倍当量を上回ると白金族元素、とくにパラジウムが金と共に還元されるので、金を選択的に回収することができない。還元温度は60℃以上が好ましい。60℃未満では還元反応が遅くなり工業的プロセスとして適

さない。

したがって、本発明の分離方法によれば、セレンテルル白金族元素含有物の処理工程から得た白金族元素含有溶液について、該溶液に残留する金を効率よく析出分離することができる。従って、本発明の処理方法は銅電解スライムから貴金属を回収するプロセスにおいて、金抽出後液を還元処理して得た還元滓からセレンテルルと白金族元素とを分離回収する際の脱金方法として好適である。

なお、図8A、8B、および8Cは、本発明の分離方法の概略を示す工程図であって、本発明の好ましい第1～第5の分離方法を併合した工程を示す図である。

図8に示されるように、先に説明した好ましい分離方法を組み合わせることにより、脱銅スライムから、特に脱銅スライムから分離させたセレンテルル白金族元素含有物から、セレン、テルル、白金族元素、および金等を容易に分離できることが分かる。

より具体的には、第1分離方法は、図8Bにおいて、NaOH溶融から水浸出して濾過するまでの工程にほぼ相当し、第2分離方法はNaOH浸出から濾過までの工程にほぼ相当する。また、NaOH浸出から濾過までの工程およびNaOH溶融から水浸出して濾過するまでの工程がほぼ第3分離方法に相当する。第4分離方法は、図8Cに示される銅溶錬工程から脱テルル工程までに相当する。そして、第5分離方法は、図8B中、NaOH浸出から濾過までの工程およびNaOH溶融から水浸出して濾過するまでの工程で得られたセレンテルル含有浸出液と白金族元素含有残渣とをクロリネーションして濾過し、次いで脱金して濾過する工程にほぼ相当する。

以下、本発明の実施例および比較例を示す。なお、%は特に示さない限り、重量% (wt%) である。

#### 実施例 1

セレン化パラジウムを主成分とする白金族元素含有物20gを原料とし、これに苛性ソーダ21.7gと硝酸ソーダ11.5gを混合し、400℃で2時間加熱

して溶融物とした。この溶融物を冷却した後、水500mlを入れて1時間攪拌した後、濾過した。この濾液には上記原料中のセレンの97.4wt%が浸出された。また、この濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。さらに、濾液中の6価セレンは10wt%以下であった。一方、濾渣を3規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解した。この結果、溶解液中にパラジウム95wt%および白金99wt%以上が浸出された。

#### 実施例 2

苛性ソーダ20.3gと硝酸ソーダ14.4gを用いた他は実施例1と同様にし、セレン化パラジウムを主成分とする白金族元素含有物20gを加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は98.2wt%であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また、濾液中の6価セレンの割合は10wt%以下であった。一方、濾滓を3規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は95wt%、白金の浸出率は99wt%以上であった。

#### 実施例 3

苛性ソーダ23.0gと硝酸ソーダ8.6gを用いた他は実施例1と同様にし、セレン化パラジウムを主成分とする白金族元素含有物20gを加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は97.2wt%であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の6価セレンの割合は10wt%以下であった。一方、濾滓を3規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は95wt%であり、白金の浸出率は99wt%以上であった。

#### 実施例 4

脱銅電解スライム5kgを塩酸5Lおよび水2Lでリパルプした後、過酸化水素を徐々に添加し、液温を70℃に維持して酸化浸出した。冷却後、塩化物浸出率を濾別し、濾液の酸濃度を調整して、ジブチルカルビトール1.5Lと接触させ

て金をジブチルカルビトールに抽出した。抽出後液中の成分濃度は金 30 mg/L、セレン 58.9 g/L、白金 15 mg/L、パラジウム 172 mg/L であった。この液に亜硫酸ガスを吹き込み、液温 80℃ でセレンを還元し、冷却後、濾別した。このセレン滓 901 g を大気中、750℃ でセレンを蒸留除去し、蒸留残 6.9 g を回収したところ、その品位はパラジウム 45.2 wt%、白金 4.2 wt%、金 15.3 wt%、セレン 34.2 wt% であった。この蒸留残に苛性ソーダ 5.7 g と硝酸ソーダ 3.0 g を加え、その他は実施例 1 と同様にして加熱溶解し、この溶解物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 98.4 wt% であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の 6 価セレンの割合は 10% 以下であった。一方、濾滓を 3 規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は 95 wt%、白金の浸出率は 99 wt% 以上であった。

#### 比較例 1

苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物に代えて、苛性ソーダを単独に 27 g 用いた他は実施例 1 と同様にして、セレン化パラジウムを主成分とする白金族元素含有物を加熱溶解し、この溶解物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 33.6 wt% であり、実施例 1 に比べて大幅に低かった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また、濾液中の 6 価セレンは 10 wt% 以下であった。一方、濾渣を 3 規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は 95 wt%、白金の浸出率は 99 wt% 以上であった。

#### 比較例 2

苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物に代えて、硝酸ソーダを単独に 57.6 g 用いた他は実施例 1 と同様にして、セレン化パラジウムを主成分とする白金族元素含有物を加熱溶解し、この溶解物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 98.5 wt% であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。一方、濾液中の 6 価セレンは 25 wt% であり、実施例 1 より大幅に多かった。

た。また、濾渣を3規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は95wt%、白金の浸出率は99wt%以上であった。

#### 実施例 5

セレン白金族元素含有物 (Se:65%, Te:30%, Pd:5%, Pt:0.5%, Rh:0.2%, Ru:0.4%) 1kgを、5ml/Lの苛性ソーダ溶液10Lと混合して80℃に加熱して1時間保持したところ、大部分は溶解して液は濃い紫色になった。これを冷却後に濾過し、残渣65gを回収した。この残渣を分析したところ、Pd、Pt、Rh、Ruの白金族元素が主成分として確認され、その品位はPd:80%、Pt:8%、Rh:3%、Ru:6%であった。なお、濾液にはSe:65g/LおよびTe:30g/Lが溶解していたが、白金族元素は検出されなかった。

#### 実施例 6

セレン白金族元素含有物 (Se:65%, Te:30%, Pd:5%, Pt:0.5%, Rh:0.2%, Ru:0.4%) 1kgを、5ml/Lの苛性ソーダ溶液10Lと混合して80℃に加熱して1時間保持したところ、大部分は溶解して液は濃い紫色になった。これを冷却後に濾過し、残渣65gを回収した。なお、濾液にはSe:65g/LおよびTe:30g/Lが溶解していたが、白金族元素は検出されなかった。この残渣を分析したところ、Pd、Pt、Rh、Ruの白金族元素が主成分として確認され、その品位はPd:80%、Pt:8%、Rh:3%、Ru:6%であった。この残渣を塩酸400mlと水100mlでリパルプし、液温を70℃に保ちながら過酸化水素120mlを徐々に添加した。過酸化水素の添加終了後、冷却して濾過した濾液を分析したところ、Pd:74g/L、Pt:7g/L、Rh:2.8g/L、Ru:5.5g/Lであった。

#### 実施例 7

苛性ソーダ溶液の濃度を1ml/Lとし、加熱保持時間を5時間とした以外は実施例5と同様にしてアルカリ浸出を行った。この結果、75gの残渣を回収した。

残渣の主成分はPd、Pt、Rh、Ruであり、その品位はPd:67%、Pt:7%、Rh:3%、Ru:5%であった。一方、濾液にはSe:63g/LおよびTe:28g/Lが溶解していたが、白金族元素は検出されなかった。

#### 実施例 8

苛性ソーダ溶液の濃度を8mol/Lとし、加熱温度を60℃とした以外は実施例5と同様にしてアルカリ浸出を行った。この結果、65gの残渣を回収した。残渣の主成分はPd、Pt、Rh、Ruであり、その品位はPd:77%、Pt:8%、Rh:3%、Ru:6%であった。一方、濾液にはSe:64g/LおよびTe:29g/Lが溶解していたが、白金族元素は検出されなかった。

#### 比較例 3、4

苛性ソーダ溶液の濃度を0.5mol/Lとした以外は実施例5と同様にしてアルカリ浸出を行ったところ、セレンおよびテルルは溶出せず、白金族元素をセレンおよびテルルから分離することができなかった（比較例3）。

また、反応温度を室温とした以外は実施例5と同様にしてアルカリ浸出を行ったところ、セレンおよびテルルは溶出せず、白金族元素をセレンおよびテルルから分離することができなかった（比較例4）。

#### 実施例 9

銅電解スライムの金抽出後液を還元処理して得た還元澱物の蒸留残物（セレン滓蒸留残物：主成分セレン化パラジウム）600gに苛性ソーダ651g、硝酸ソーダ345gを混合して400℃で2時間反応させた。冷却後、ルツボに水15Lを入れて1時間攪拌して濾別し、濾液15Lおよび濾滓348gを得た。この濾液中Se濃度は10.4g/Lであり、蒸留残物中のセレン97.4%が浸出された。また、浸出液にはPtおよびPdは検出されなかった。なお液中の6価Seの割合は10%以下であった。一方、濾滓の成分を分析したところ白金族元素を主成分とし、その濃度はPd44%、Pt5%、Rh0.3%、Ru1.0%であった。

次に、上記還元剤物のテルル滓 (Se65%、Te30%、Pd5%、Pt0.5%、Rh0.2%、Ru0.4%) 1 kg に苛性ソーダ溶液 (濃度5t/L) を 10 L 加えて 80℃ に保持したところ溶液は濃い紫色になった。これを冷却後に濾過して濾液 12.7 g と濾滓 6.5 g を得た。この濾滓の成分を分析したところ白金族元素を主成分とし、その濃度は Pd 80%、Pt 8%、Rh 3%、Ru 6% であった。また、濾液中の Se 濃度は 65 g/L、Te 濃度は 30 g/L であり、白金族元素は検出されなかった

次に、これらの濾滓を混合して 3 規定濃度の塩酸を加えてリパルプし、液温 70℃ で過酸化水素を導入して酸化した。これを濾過して得た塩酸性溶液 (濾液) 中の白金族元素の濃度は Pd 95 g/L (95%)、Pt 8.5 g/L (99%)、Rh 3.2 g/L (95%)、Ru 0.5 g/L (95% 以上) であった (括弧内は浸出率)。

#### 実施例 10

苛性ソーダ 609 g と硝酸ソーダ 432 g とを用いた他は、実施例 9 と同様に、セレン滓蒸留残物 600 g を加熱下でアルカリ熔融し、この熔融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレン浸出率は 98.2% であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の 6 価セレンの割合は 10% 以下であった。また、濾滓の成分を分析したところ白金族元素を主成分とし、その濃度は Pd 45%、Pt 5%、Rh 1%、Ru 2% であった。

次に、上記還元剤物のテルル滓 1 kg に苛性ソーダ溶液 (濃度5t/L) を 10 L 加えて 80℃ に保持したところ溶液は濃い紫色になった。これを冷却後に濾過して濾液 12.7 g と濾滓 6.5 g を回収した。この濾液中の Se 濃度は 65 g/L、Te 濃度は 30 g/L であり、白金族元素は検出されなかった。一方、濾滓の成分を分析したところ白金族元素を主成分とし、その濃度は Pd 80%、Pt 8%、Rh 3%、Ru 6% であった。

次に、これらの濾滓を混合して塩酸 2 L、水 500 ml を加えてリパルプし、液温を 70℃ に保ちながら過酸化水素 360 ml を徐々に添加して酸化した。過酸化水素の添加後に冷却し、濾過した濾液中の白金族元素の濃度は Pd 81 g/L、Pt 7 g/L、Rh 2.1 g/L、Ru 2.4 g/L であった。



## 実施例 1 1

実施例 9 のアルカリ浸出で得た浸出液(濾液)を 80℃に保ち、硫酸を加えて中和していくと、黒色沈殿が生じ始め、pH 7 付近で液が透明になった。この沈殿を濾別して回収し、成分を分析したところ金属セレン 68%、金属テルル 31%であった。

## 実施例 1 2

実施例 1 1 において、硫酸の代わりに塩酸を用いる他は同様にして実施例 1 1 と同等品位の金属セレンおよび金属テルルを得た。

## 比較例 5

実施例 9 においてセレン蒸留残と同様にテルル滓 1 kg に苛性ソーダ 1085 g、硝酸ソーダ 575 g を混合して 400℃で 2 時間反応させた。冷却後ルツボに水 25 L を入れ 1 時間攪拌して濾別すると、濾液中に Se が 97.4%、Te が 98.1% 浸出された。この濾液には Pt および Pd は検出されなかった。これらの濾滓を混合して 3 規定濃度の塩酸でリバルブし、液温 70℃で過酸化水素を導入して酸化した。これを濾過して得た塩酸性溶液(濾液)中の白金族元素の濃度と浸出率は Pd 95 g/L(95%)、Pt 8.5 g/L(95%)、Rh 1.3 g/L(39%)、Ru 1.5 g/L(14%)であり(括弧内は浸出率)、実施例 9 に比較して Rh および Ru の浸出率が大幅に低下した。

## 比較例 6

実施例 9 のセレン滓蒸留残物をアルカリ溶融するのに代えて、該セレン滓残留物 1 kg に 5 mol/L の苛性ソーダ溶液 10 L を加えて 80℃に保持したが、セレンは殆ど溶出しなかった。

## 実施例 1 3

セレントルル還元澱物であるセレン白金族元素含有物(Se65%、Te30%、Pd5%、Pt0.5%、Rh0.2%、Ru0.4%) 1 kg に、5 mol/L の苛性ソーダ溶液 10 L を混合し、8

0℃に保持してアルカリ浸出したところ、セレンおよびテルルの大部分は液中に溶解して液は濃い紫色になった。冷却後、濾過して残渣65gを回収した。この濾液の組成はSe:65g/L、Te:30g/Lであり、白金族元素は検出されなかった。この濾液を80℃に保持して硫酸(50%濃度)を加えpH1まで中和したところ、黒色粉末が沈殿した。この沈殿物の組成はSe:68.5%、Te:31.5%であった。また、濾液中のSeおよびTeの濃度はそれぞれ530ppmおよび210ppmであった。この沈殿物を銅熔錬工程に導入して電解精製し、生じたアノードスライムを硫酸性電解液で空気を吹き込んで浸出した。アノードスライム中のTeの大部分が溶け出すので浸出後のスライム中のTe品位は0.5%であった。また、Seは溶け出さないため浸出液中にSeは検出されず、浸出後のスライム中のSe品位は8.3%であった。この浸出液を銅チップ塔に通液して、液中のTeをテルル化銅として回収した。またスライムに残留したSeや金を塩酸酸化浸出によって溶出させ、金を溶媒抽出した後に、この抽出後液に亜硫酸ガスを導入してセレンを還元し回収した。一方、先のアルカリ浸出残渣を分析したところ、Pd、Pt、Rh、Ruの白金族元素が主成分として確認され、その品位はPd:80%、Pt:8%、Rh:3%、Ru:6%であった。この残渣を塩酸2L、水500mLでリパルプし、液温を70℃に保ちながら、過酸化水素360mLを徐々に添加した。過酸化水素の添加終了後に冷却して濾過し、この濾液を分析したところ、Pd81g/L、Pt7g/L、Rh2.1g/L、Ru2.4g/Lであった。

#### 実施例14

銅電解スライムの金抽出後液を還元し、さらに蒸留処理して得たセレン滓(Se:50%、Pd:40%、Pt:30%、Rh:1%、Ru:2%)600gに苛性ソーダ651g、硝酸ソーダ345gを混合して400℃で2時間反応させてアルカリ熔融を行った。冷却後、この混合物に水15リットルを加えて1時間攪拌して濾別すると、濾液中にSeが97.4%浸出され、PtおよびPdは検出されなかった。また、液中の6価Seの割合は10%以下であった。

#### 実施例15

実施例 14 において、セレン滓を分離した液にさらに亜硫酸ガスを導入して得たテルル滓 1 kg に 5 ml/L の苛性ソーダ 10 リットルを加えて 80℃ に保持してアルカリ浸出を行ったところ、大部分は液中に溶解し液は濃い紫色になった。これを冷却した後には濾過して残渣 65 g を得た。この残渣を分析したところ、Pd、Pt、Rh、Ru の白金族元素が主成分として確認された。この残渣に塩酸 2 リットル、水 500 ml を加えてリパルプし、液温を 70℃ に保ちながら、過酸化水素水 360 ml を徐々に添加した。過酸化水素水の添加後に冷却して濾過した。この濾液を分析したところ、Pd 81 g/L、Pt 7 g/L、Rh 2.1 g/L、Ru 2.4 g/L、Au 3.8 g/L であった。この溶液に還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン 6.1 g を加え、60℃ で 1 時間反応させた。冷却後液中の貴金属元素を分析したところ、Pd、Pt、Rh、Ru の溶存量は変わらなかったが、Au の溶存量は 0.05 g/L であり、Au が選択的に還元されたことが確認された。

#### 比較例 7

実施例 15 において還元剤としてヒドラジンをを用いたところ、Au と共に Pd、Pt も還元され、液中から Au を分離できなかった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の分離方法は、例えば、製錬の銅電解工程で電解液に不溶な残渣としての副生物中の Pt、Rh、Ir、Ru などの白金族元素、セレン、テルル、金、銀、銅等の金属を低コストで、簡便且つ効率的に分離回収することができる。

## 請求の範囲

1. セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程（A）と、  
セレンテルルを浸出させる工程（B）と、  
白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程（C）とを具備する白金族元素の分離方法。
2. 請求項 1 に記載の分離方法であって、  
前記セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程（A）は、セレンテルル白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して熔融する工程であって、  
前記セレンテルルを浸出させる工程（B）は、得られた熔融物を水浸出する工程であって、  
白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程（C）は、水浸出することにより固液分離して亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素含有残渣とに分離する工程である。
3. 請求項 2 記載の分離方法であって、  
前記苛性ソーダと硝酸ソーダとのモル比が 75 : 25 ~ 85 : 15 である。
4. 請求項 2 記載の分離方法であって、  
前記白金族元素含有残渣に、過酸化水素と共に塩酸を添加して白金族元素を溶解する。
5. 請求項 2 記載の分離方法であって、  
前記セレンテルル白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓である。
6. 請求項 2 記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族元素含有物が、脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈殿分離した後に、白金族元素とセレンを含む沈殿物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離した蒸留残渣である。

7. 請求項1に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族元素含有物をアルカリ処理する工程(A)とセレンテルルを浸出させる工程(B)とは、セレンテルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ浸出してセレンテルルを液中に移行させ、これを固液分離して固形分に含まれる白金族元素と液分に含まれるセレンテルルとを分離するアルカリ浸出工程として同時に行われる。

8. 請求項7に記載の分離方法であって、

前記固液分離工程で得られた分離固形分に塩酸酸性下で酸化剤を加えて白金族元素を溶解する。

9. 請求項7に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ浸出することによってセレンと共にテルルを液中に移行させて白金族元素と分離する。

10. 請求項7に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族元素含有物を、60℃以上の温度下および1モル/L以上のアルカリ濃度下で浸出する。

11. 請求項7に記載の分離方法であって、

前記アルカリ浸出後に固液分離した固形分に、塩酸と共に過酸化水素または塩

素ガスを添加して白金族元素を溶解する。

1 2. 請求項 7 に記載の分離方法であって、

前記白金族元素がロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金の一種または二種以上である。

1 3. 請求項 7 に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓である。

1 4. 請求項 7 に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族含有物が、脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンないしテルルを沈澱させ、これを固液分離して得た濾滓である。

1 5. 請求項 1 に記載の分離方法であって、

前記アルカリ処理する工程 (A) として、セレンテルル白金族元素含有物を蒸留処理した残物に苛性ソーダと硝酸ソーダとの混合物からなるフラックスを加えて該混合物の熔融 (共晶) 温度以上に加熱してセレンテルルを溶解する工程を有し、前記セレンテルルを浸出させる工程 (B) として、これを水浸出する工程を有し、さらに前記白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程 (C) を具備してなるアルカリ熔融工程 (イ) と、

前記アルカリ処理する工程 (A) およびセレンテルルを浸出させる工程 (B) として、セレンテルル白金族元素含有物を高温下でアルカリ浸出する工程を有し、さらに前記白金族元素含有浸出残渣とセレンテルル浸出液とを分離する工程 (C) を具備してなるアルカリ浸出工程 (ロ) とを有する。

16. 請求項15に記載の分離方法であって、

セレンテルル白金族元素含有溶液を還元処理し、その還元滓の一部を蒸留処理した残物をアルカリ溶融処理し、残部の還元滓をアルカリ浸出処理する。

17. 請求項15に記載の分離方法であって、

脱銅電解スライムの貴金属回収処理系の金抽出後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈殿したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離した残物をアルカリ溶融処理し、次に生じたテルル滓をアルカリ浸出処理する。

18. 請求項15に記載の分離方法であって、

アルカリ溶融工程の水浸出で得た浸出液をアルカリ浸出工程に循環し、セレンテルル白金族元素含有物と共にアルカリ浸出を行う。

19. 請求項15に記載の分離方法であって、

アルカリ浸出工程で得た浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和し、セレンテルルを沈殿させる。

20. 請求項15に記載の分離方法であって、

アルカリ浸出工程およびアルカリ溶融工程において生じた浸出残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えて白金族元素を溶解させる。

21. 請求項1に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル浸出液からセレンテルル混合物を得て、得られたセレンテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離する。

2 2. 請求項 7 に記載の分離方法であって、

前記アルカリ浸出工程で得られたセレンテルル浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和して沈殿させることによりセレンテルル混合物を得て、得られたセレンテルル混合物を銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離する。

2 3. 請求項 1 5 に記載の分離方法であって、

前記アルカリ溶融工程で得られたセレンテルル浸出液を、前記アルカリ浸出工程で使用するセレンテルル白金族元素含有物に加えてアルカリ浸出を行い、得られた浸出液に硫酸または塩酸を加えて中和し、生じたセレンテルル混合物を、銅熔錬工程に導入してセレンおよびテルルと銅を合金化し、これを銅電解して電気銅を回収する一方、セレンおよびテルルを銅電解スライムに蓄積させ、この銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させることによって、テルルを浸出残渣に残るセレンと分離する。

2 4. 請求項 2 1 に記載の分離方法であって、

前記セレンテルル白金族元素含有物が金抽出後液に亜硫酸ガスを導入し、還元処理して生じた還元滓である。

2 5. 請求項 2 1 に記載の分離方法であって、

銅電解スライムを硫酸酸化浸出してテルルを溶出させた後に、この浸出液を金属銅に接触させて生成したテルル化銅を回収する。

2 6. 請求項 1 に記載の分離方法であって、

得られた白金族元素含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族元素含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出する。



27. 請求項26記載の分離方法であって、

セレンテルル白金族含有物のアルカリ処理を、高温下で行う。

28. 請求項2記載の分離方法であって、

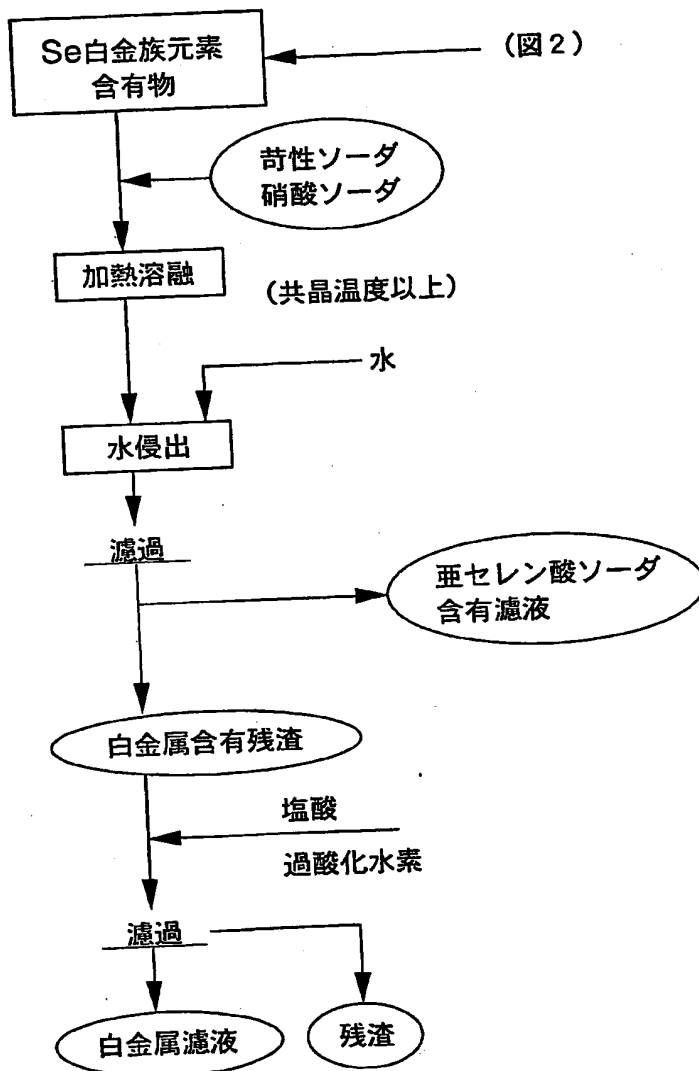
得られた白金族元素含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族元素含有溶液に塩酸とドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出する。

29. 請求項26に記載の分離方法であって、

脱銅電解スライムの貴金属回収処理系の金抽出後液をセレンテルル白金族元素含有物として用い、この後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離した蒸留残物をアルカリ熔融処理して白金族元素含有残渣を分離し、一方、上記後液に更に亜硫酸ガスを導入して沈澱したテルル滓をアルカリ浸出処理して白金族元素含有残渣を分離し、これらの白金族元素含有残渣を使用する。

1/10

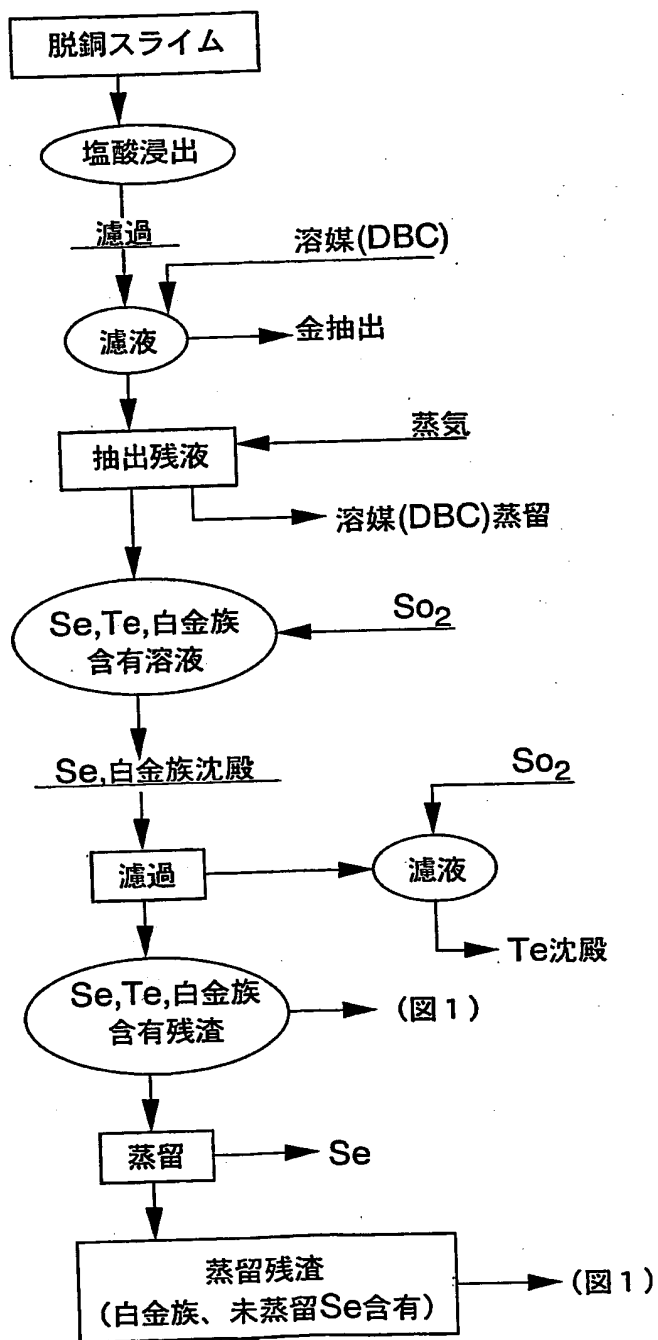
Fig. 1



差替え用紙 (規則26)

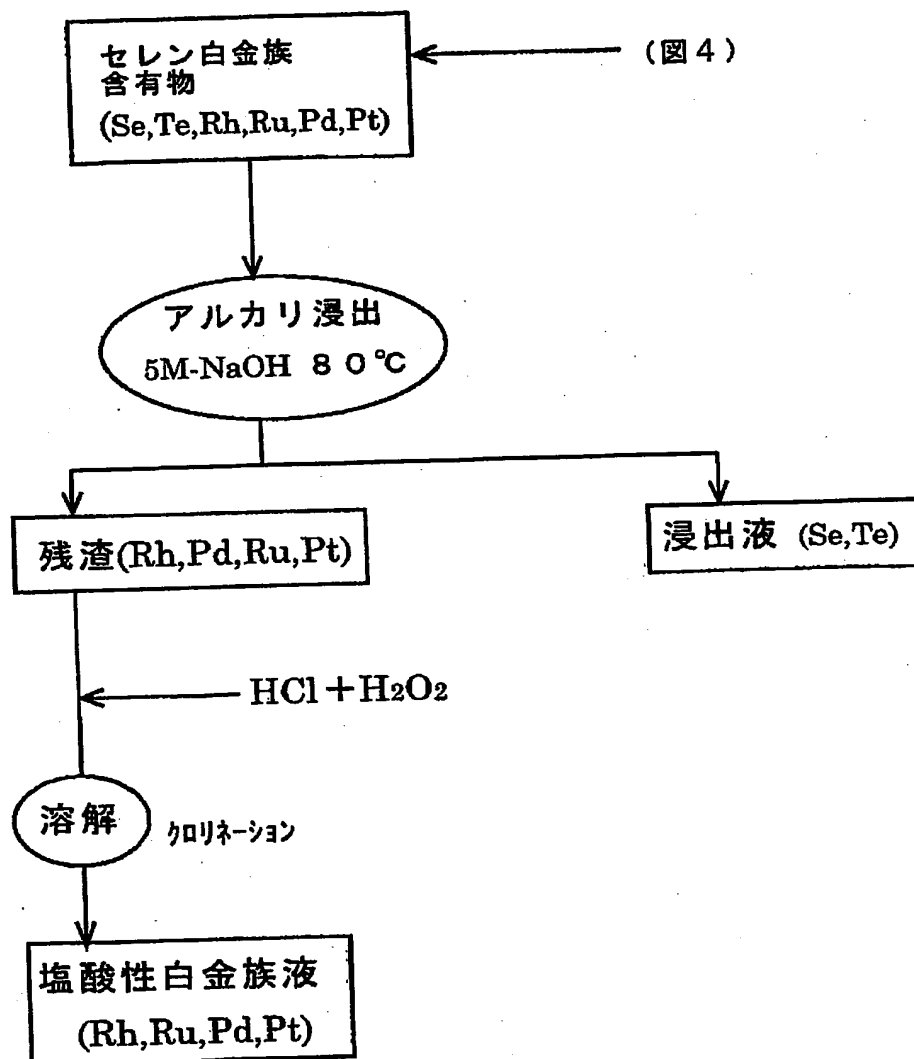
2/10

Fig. 2



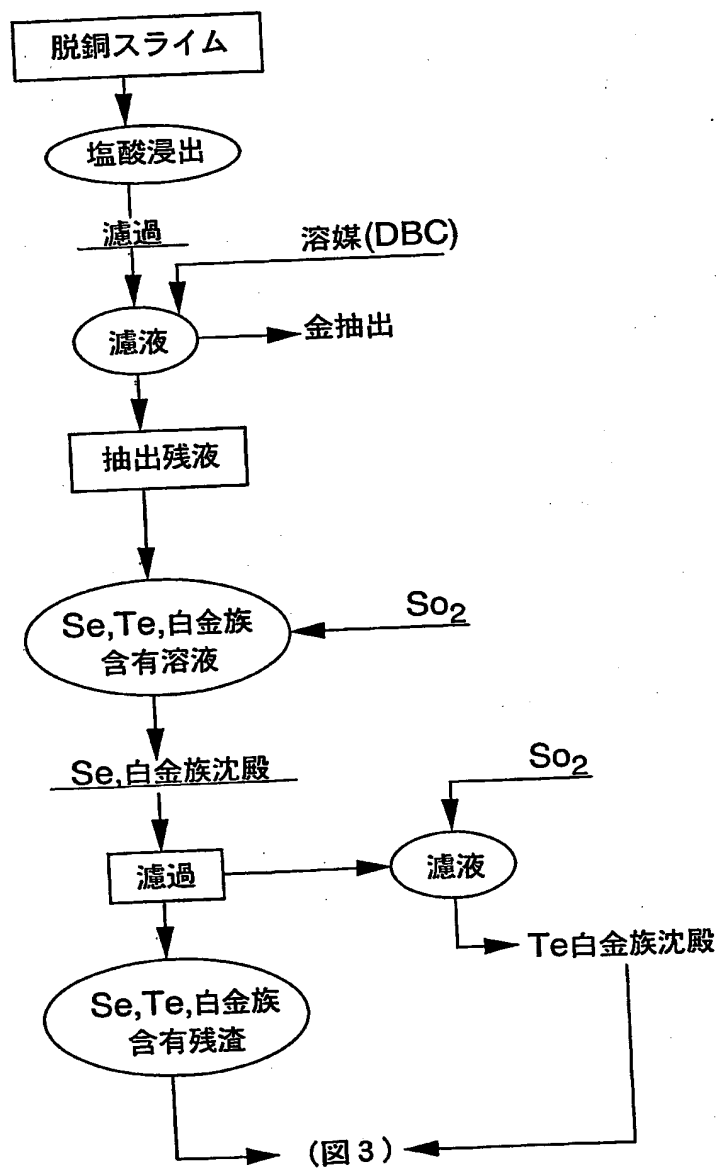
3/10

Fig. 3



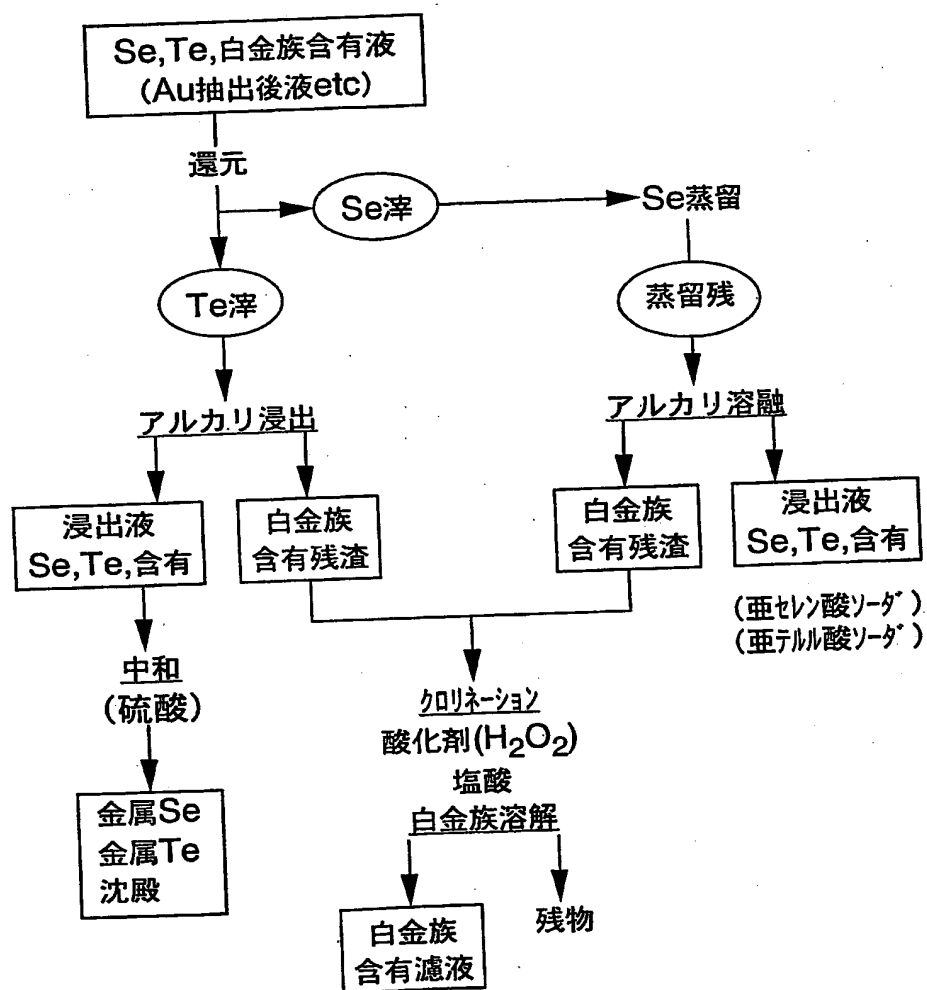
4/10

Fig. 4



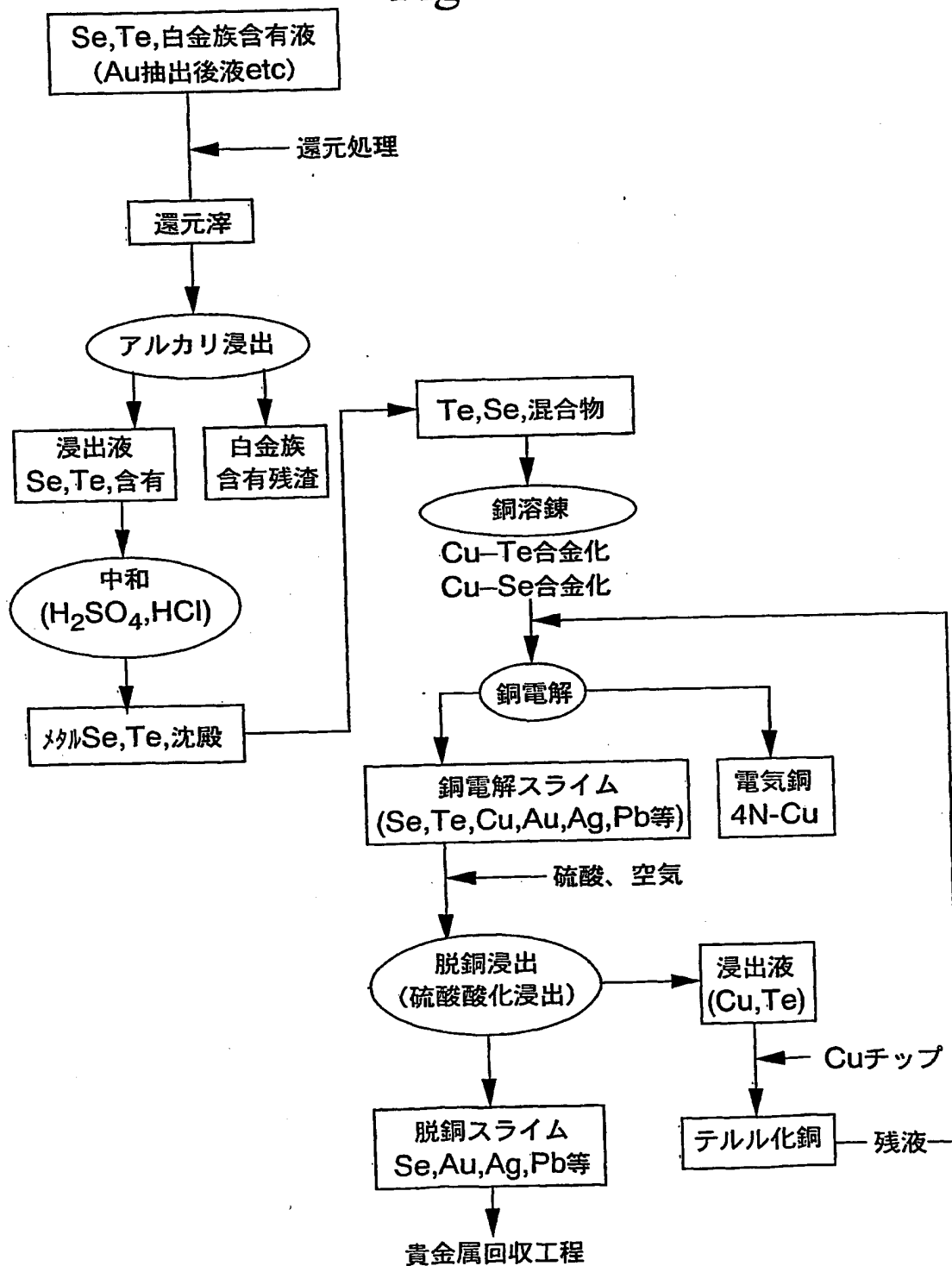
5/10

Fig. 5



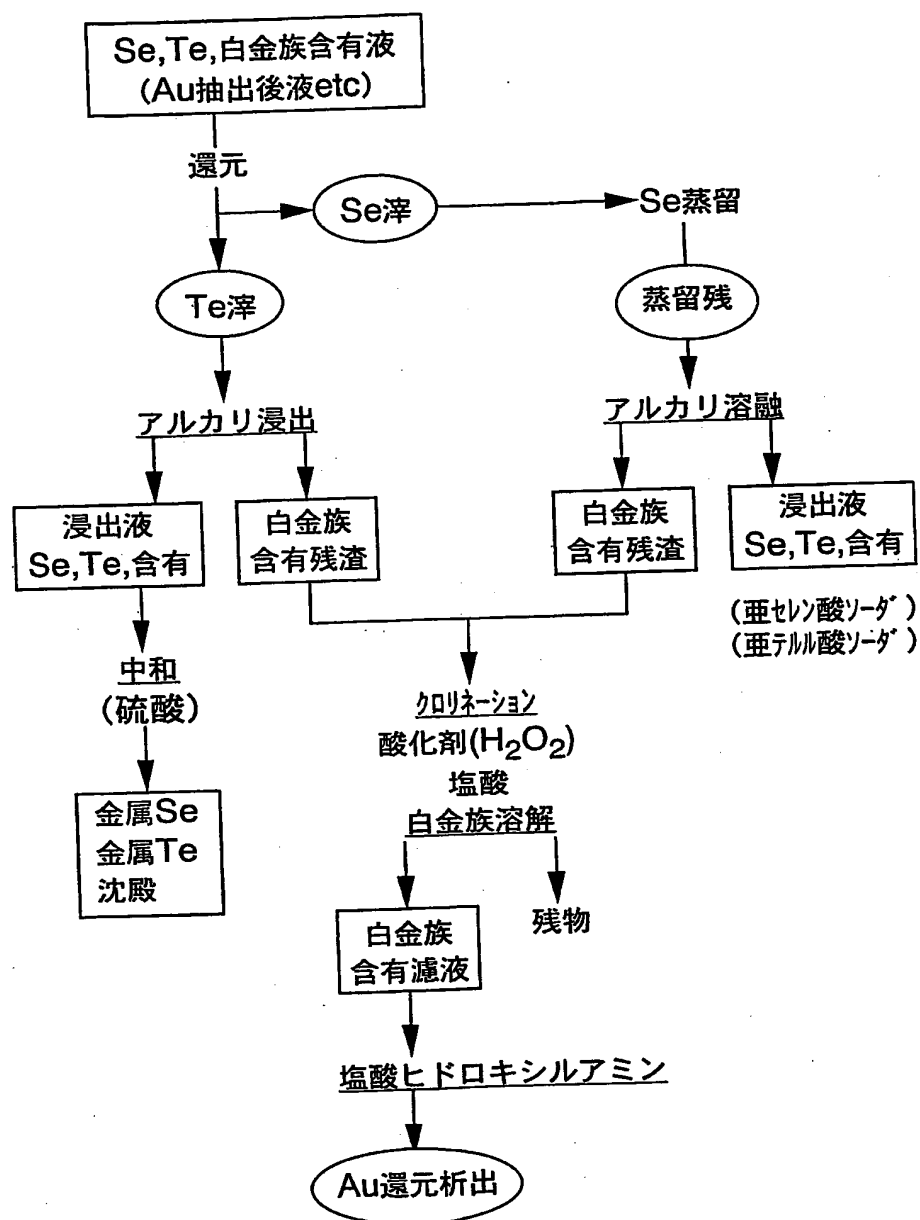
6/10

Fig. 6



7/10

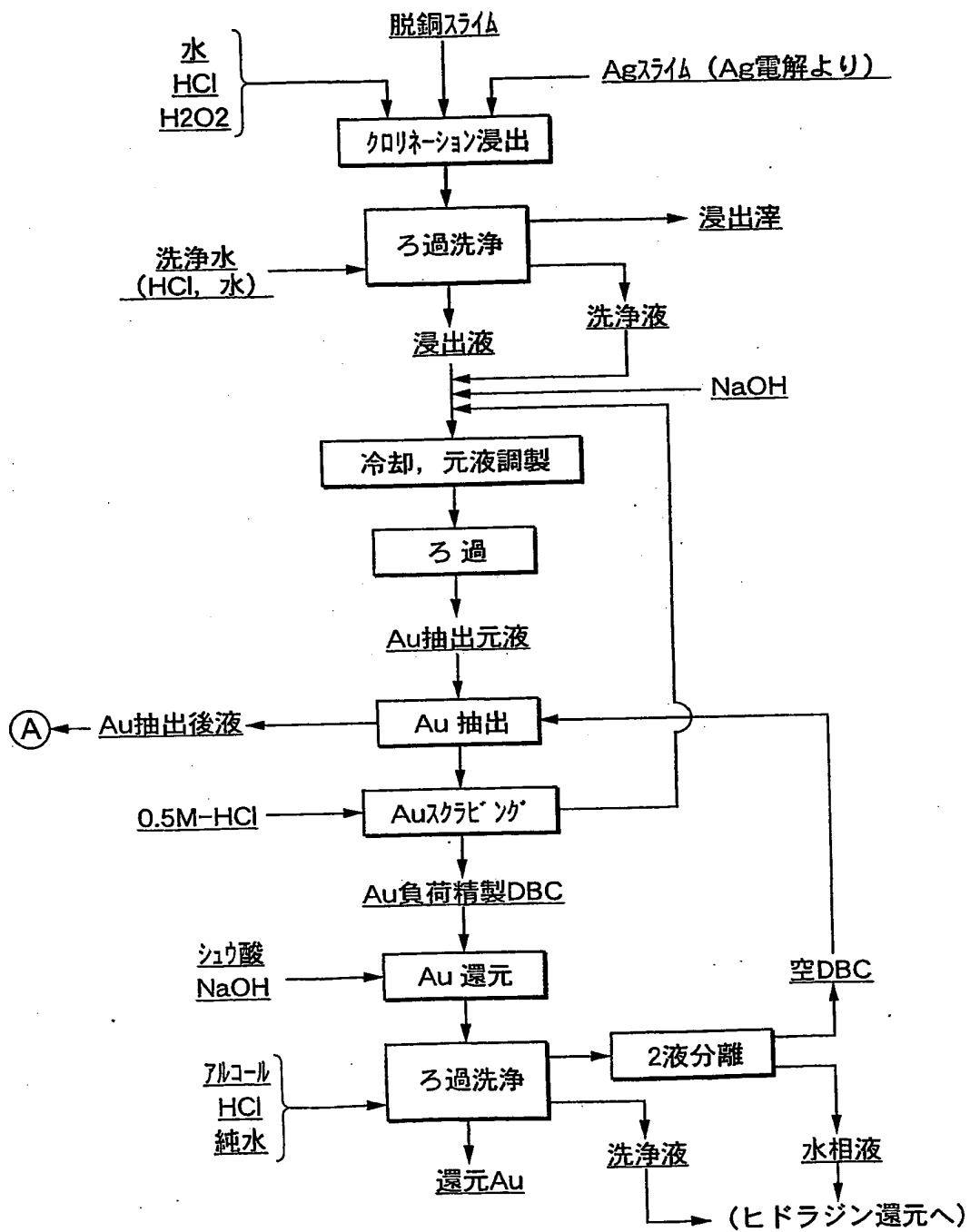
Fig. 7





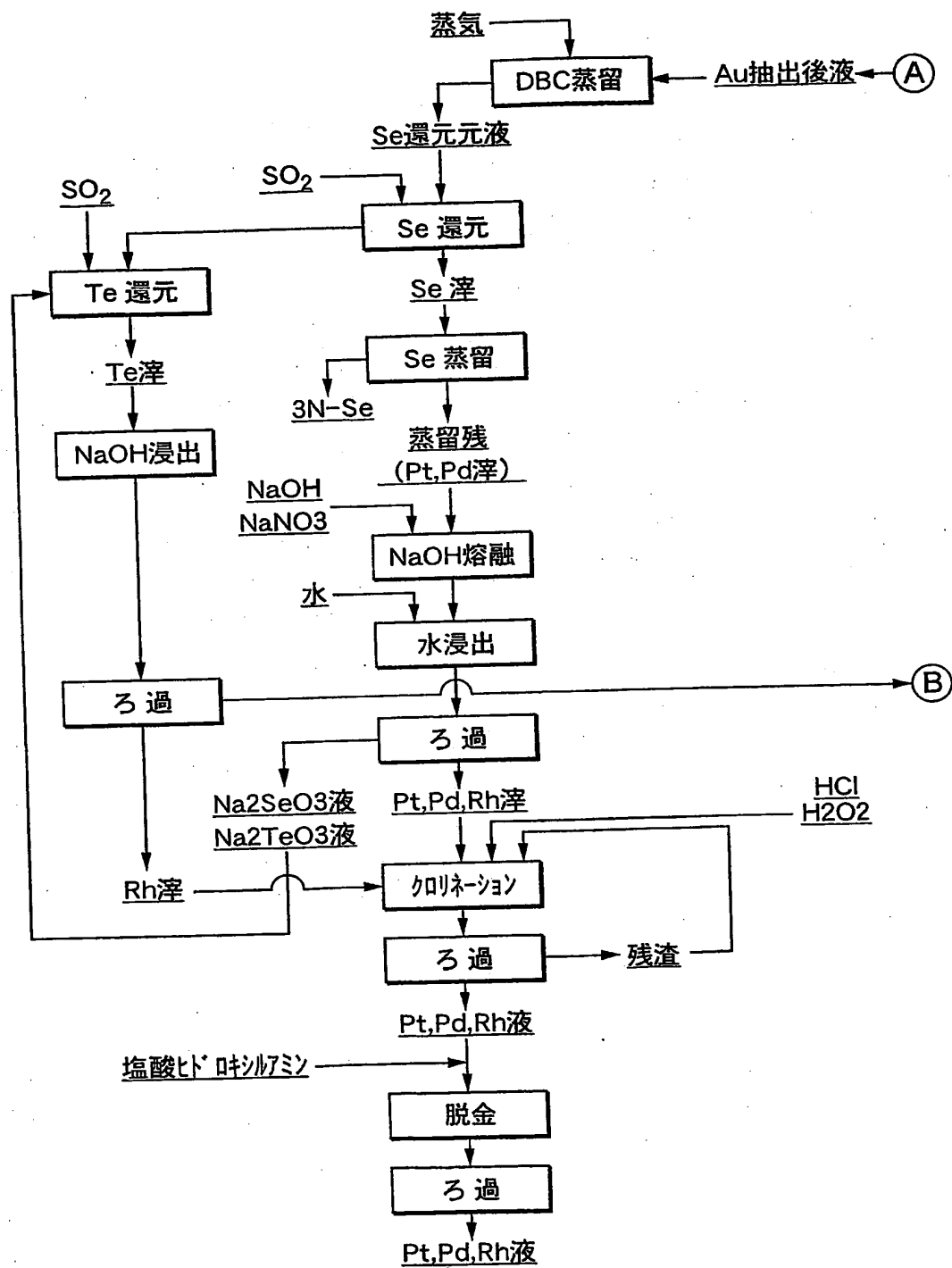
8/10

Fig. 8A



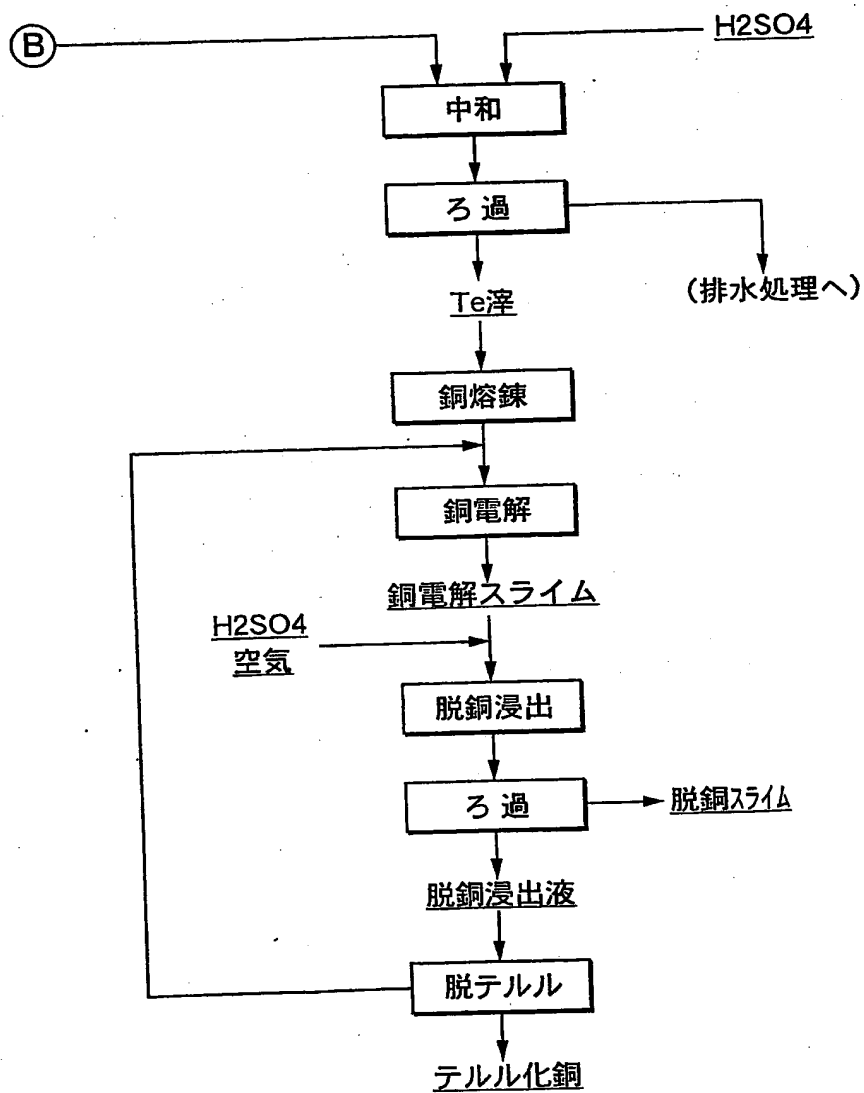
9/10

Fig. 8B



10/10

Fig. 8C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C22B11/04, 3/00, 1/02, 7/00, 61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C22B1/00-61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-169116 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Par. Nos. [0032], [0039] to [0046] (Family: none)	1, 7, 9, 10, 12, 2-6, 8, 11, 13-29
X A	US 4229270 A (The International Nickel Co., Inc.), 21 October, 1980 (21.10.80), Claims; column 11, lines 17 to 40; Fig. 2 & JP 54-145321 A	1, 7, 10 2-6, 8, 9, 11-29
A	JP 60-208433 A (Japan Energy Corp.), 21 October, 1985 (21.10.85), Claims; page 4, upper left column, line 13 to lower left column, line 15 (Family: none)	13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 May, 2003 (26.05.03)

Date of mailing of the international search report  
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/03108

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22B 11/04, 3/00, 1/02, 7/00, 61/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22B 1/00-61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A	JP 2000-169116 A (住友金属鉱山株式会社) 2000.06.20, 【0032】, 【0039】-【0046】 (ファミリーなし)	1, 7, 9, 10, 12  2-6, 8, 11, 13-29
X  A	US 4229270 A (The International Nickel Co., Inc.) 1980.10.21, 特許請求の範囲, 第11欄第17-40	1, 7, 10  2-6,

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.05.03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	行, Fig. 2 & JP 54-145321 A  JP 60-208433 A (日本鉱業株式会社) 1985. 10. 21, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第13行- 同頁左下欄15行 (ファミリーなし)	8, 9, 11-29  13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**